ĐỖ QUANG MINH

HÓA HỌC CHẤT RẮN



NHÀ XUẤT BẢN
ĐẠI HỌC QUỐC GIA TP. HỒ CHÍ MINH

ĐẠI HỌC QUỐC GIA TP HỒ CHÍ MINH
TRƯỜNG ĐẠI HỌC BÁCH KHOA

Đỗ Quang Minh

HÓA HỌC CHẤT RẮN

(Tái bản lần thứ nhất, có sửa chữa)

NHÀ XUẤT BẢN ĐẠI HỌC QUỐC GIA
TP HỒ CHÍ MINH - 2009

MỤC LỤC

LỜI NÓI ĐẦU

***Chất rắn** là một trạng thái tồn tại của vật chất, trong đó các phần tử cấu tạo (phân tử, nguyên tử, ion) tập hợp ở trạng thái bền vững. Do liên kết bền vững, chất rắn có hình dạng và kích thước nhất định, không bị biến đổi theo hình dạng bình chứa như chất lỏng hoặc khí. Nếu các phần tử cấu tạo chất rắn (nguyên tử, ion) phân bố đối xứng, tuần hoàn, ta nói chất rắn có cấu trúc tinh thể. Nếu các phần tử cấu tạo phân bố không theo trật tự nào, ta nói chất rắn có cấu trúc vô định hình. Ranh giới phân biệt trạng thái tập hợp rắn - lỏng, nhất là các chất rắn vô định hình, không rõ ràng. Hiện nay, phổ biến nhất là dùng khái niệm độ nhớt. Theo đó, các chất rắn là những chất có độ nhớt động học lớn hơn 10^{12}Pa.s.*

*Nghiên cứu về chất rắn gắn liền với nghiên cứu về vật liệu. Vật liệu có thể hiểu là những chất rắn có hình dạng và kích thước nhất định, với những tính chất phù hợp mục đích sử dụng. Nghiên cứu về vật liệu bao gồm hai phần là **khoa học về vật liệu** và **khoa học công nghệ vật liệu**.*

***Khoa học về vật liệu** gồm vật lý chất rắn và hóa học chất rắn.*

***Vật lý chất rắn** nghiên cứu các khái niệm về cấu trúc chất rắn và giải thích những tính chất vật lý của vật liệu (tính chất cơ, nhiệt, điện, quang, từ, tính chất quang điện, quang từ, áp điện...). Về mặt vật lý, chất rắn được xét theo cấu trúc electron, cấu trúc phân tử, cấu hình và các tham số hình học ... của các phần tử cấu tạo nên.*

HÓA HỌC CHẤT RẮN quan tâm sâu hơn về phương diện liên kết và những biến đổi phản ứng ở mức nguyên tử trong những sắp xếp cấu trúc xác định. Theo thành phần hóa học, có thể chia các nhóm chất hữu cơ và vô cơ mà giới hạn rõ nhất là các chất chứa cácbon (C) và không chứa cacbon. Hóa học chất rắn nghiên

cứu hoạt tính chất rắn và các phương pháp tổng hợp chất rắn với thành phần và tính chất xác định.

Các tính chất hóa học và vật lý đều phụ thuộc cấu trúc pha rắn, vì vậy, hóa học chất rắn và vật lý chất rắn có mối liên quan chặt chẽ trong những vấn đề về cấu trúc.

Đặc trưng của phản ứng pha rắn là xảy ra trên bề mặt phân chia pha, diễn biến theo nhiều giai đoạn theo cơ chế khuếch tán và, nói chung, là những phản ứng không hoàn toàn. Các phản ứng chất rắn mà yếu tố cấu trúc đóng vai trò quan trọng hơn bản chất hóa học của nó tạo nên ngành topo - hóa học. Sự phát triển vật liệu luôn dựa trên những cơ sở vật lý và hóa học chất rắn nhằm tạo nên những vật liệu có tính chất được lựa chọn trước.

***Khoa học công nghệ vật liệu** nghiên cứu những quá trình và những thiết bị sản xuất ra vật liệu với hiệu quả cao nhất về kinh tế và kỹ thuật. Vật liệu là sản phẩm công nghệ có hình dạng, kích thước và những tính chất ứng dụng cần thiết. Phân loại công nghệ có thể theo những quá trình chung nhất về chuẩn bị nguyên liệu, tạo hình, biến đổi chất... Phổ biến hơn là phân loại công nghệ dựa trên nguyên tắc nhóm thành phần, cấu trúc và tính chất vật liệu.*

*Theo một số **quá trình công nghệ cơ bản** và **thành phần hóa học chất rắn**, có thể phân loại thành bốn nhóm công nghệ vật liệu:*

- Gốm sứ, thủy tinh và ximăng,

- Vật liệu polyme,

- Kim loại và hợp kim,

- Compozit.

***Theo cấu trúc**, có thể phân thành những nhóm sau:*

- Nhóm vật liệu có cấu trúc tinh thể, trong đó có thể có đơn tinh thể và đa tinh thể.

- Nhóm cấu trúc vô định hình (vô cơ, hữu cơ) và vật liệu nano (vi tinh thể).

Tùy yêu cầu khác nhau mà có những cách phân chia thích hợp. Luôn tồn tại những nhóm vật liệu trung gian giữa các kiểu

phân loại và chính những nhóm vật liệu này kích thích những nghiên cứu sâu sắc về vật liệu. Ví dụ như các vật liệu nano. Đây là những vật liệu có cấu trúc và tính chất được quyết định bởi những tinh thể kích thước cỡ nm, thường chỉ gồm 3 - 5 nguyên tử hoặc đám vi tinh. Nhóm vật liệu này được coi như có cấu trúc trung gian vô định hình - tinh thể, có ứng dụng ngày càng to lớn trong kỹ thuật và cuộc sống.

Hiểu biết sâu sắc hơn về hóa học và vật lý chất rắn không chỉ cần thiết cho công nghệ chế tạo vật liệu, mà còn có tác dụng rất lớn tới việc lựa chọn và sử dụng vật liệu. Hóa học và vật lý chất rắn, vì vậy luôn chiếm vị trí quan trọng trong các môn học nghiên cứu về vật liệu, ngay từ khi bắt đầu, cũng như quá trình nghiên cứu phát triển khoa học và công nghệ vật liệu.

HÓA HỌC CHẤT RẮN được biên soạn theo đề cương môn học "Hóa học chất rắn", Khoa Công nghệ vật liệu, Trường Đại học Bách khoa - Đại học Quốc gia TP HCM. Đây là vấn đề rộng lớn kết hợp nhiều ngành khoa học, những thiếu sót là khó tránh khỏi. Lần đầu tiên xuất bản cuốn sách về nội dung này, tác giả xin chân thành cảm ơn các đồng nghiệp và bạn đọc, rất mong tiếp tục nhận được những ý kiến trao đổi, góp ý xây dựng cho nội dung cuốn sách để lần tái bản cuốn sách được hoàn thiện hơn.

Mọi ý kiến đóng góp xin gửi về:

TS Đỗ Quang Minh, Bộ môn Silicat - Khoa Công nghệ vật liệu, Trường Đại học Bách khoa - Đại học Quốc Gia TP Hồ Chí Minh, số 268 Lý Thường Kiệt, Q10, TP Hồ Chí Minh.

Điện thoại: 08 8.650.271

Tác giả

TS Đỗ Quang Minh

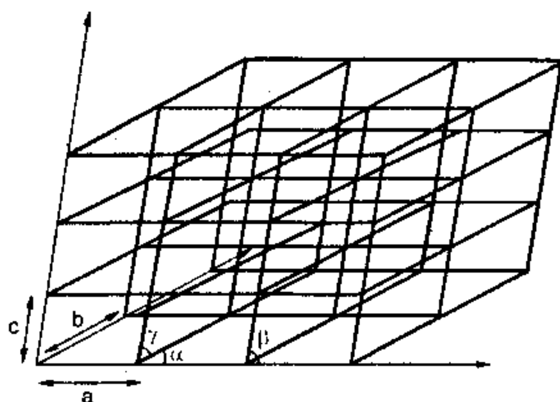
HÌNH HỌC VÀ HÓA HỌC TINH THỂ, KHÁI NIỆM MẠNG TINH THỂ

1.1 Ô MẠNG CƠ SỞ

Về mặt hình học, mỗi phần tử cấu tạo nên tinh thể (phân tử, nguyên tử hoặc ion) được xem như một chất điểm. Lực liên kết giữa hai phần tử liền kề được biểu diễn bởi một đường thẳng nối hai chất điểm.

Mỗi chất điểm là giao của nhiều đường thẳng trong không gian tinh thể, có thể coi mỗi chất điểm như một *nút mạng*.

Khoảng cách giữa hai nút mạng gần nhau nhất được gọi là *chu kỳ mạng*, có ký hiệu τ.



Hình 1.1 *Ô mạng không gian*

Qua hai véctơ cùng nút mạng τ_a, τ_b, ta có một mặt mạng.

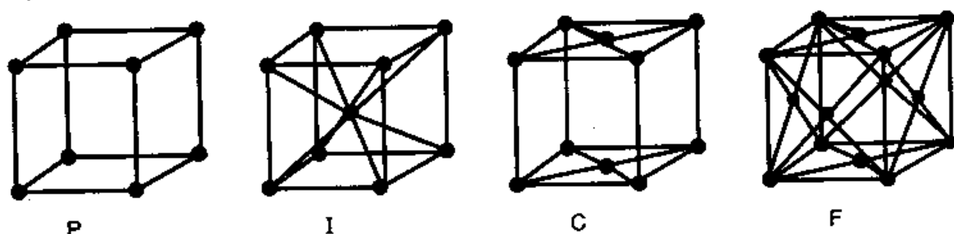
Qua ba véctơ cùng nút mạng không cùng phẳng τ_a, τ_b, τ_c, ta có một ô mạng không gian.

Có nhiều cách xác định những ô mạng. Nếu ô mạng không gian nào tịnh tiến theo hướng các véctơ τ_a, τ_b, τ_c xây dựng được toàn bộ không gian tinh thể, ta gọi là ô mạng cơ sở. Một nút mạng bất

kỳ trong không gian tinh thể liện hệ với gốc bằng véctơ tịnh tiến như sau:

$$\vec{\tau} = \vec{\tau}_a + \vec{\tau}_b + \vec{\tau}_c = n_1\vec{a} + n_2\vec{b} + n_3\vec{c}$$

Có thể hình dung, ô mạng cơ sở là phần đại diện nhỏ nhất của mạng không gian tinh thể, hoặc như "viên gạch" cơ bản giúp ta xây dựng nên "khối nhà" là mạng không gian tinh thể. Các tham số hình học a, b, c và góc giữa chúng α, β, γ dùng để xác lập một ô mạng cơ sở được gọi là các tham số ô mạng (H.1.2).



P - mạng nguyên thủy; I - ô mạng tâm khối; C - ô mạng diện tâm cơ sở; F - ô mạng tâm diện

***Hình 1.2** Ô mạng cơ sở*

Nếu các nút mạng chỉ ở đỉnh ô mạng cơ sở, ta gọi là ô mạng nguyên thủy, ký hiệu bằng chữ P. Nếu ô mạng nguyên thủy có thêm nút ở trọng tâm, ta có mạng tâm khối, ký hiệu I. Nếu nút mạng ở tâm hai mặt đối diện, ta có mạng tâm diện cơ sở, còn nếu nút ở tâm mỗi mặt mạng ta có mạng tâm diện, ký hiệu F.

Các đại lượng đặc trưng cho một ô mạng là:

- Hằng số mạng (với các tham số a,b,c và góc α, β, γ)

- Số nguyên tử trong một ô mạng (mỗi phần tử ở nút mạng nguyên thủy thuộc về tám ô mạng chung. Mỗi ô mạng chỉ thực sự có một phần tử. Phần tử tâm mặt có hai ô mạng dùng chung, mỗi ô mạng có 1/2 phần tử).

- Số phối trí (số phần tử khác loại gần nhất khác bao quanh).

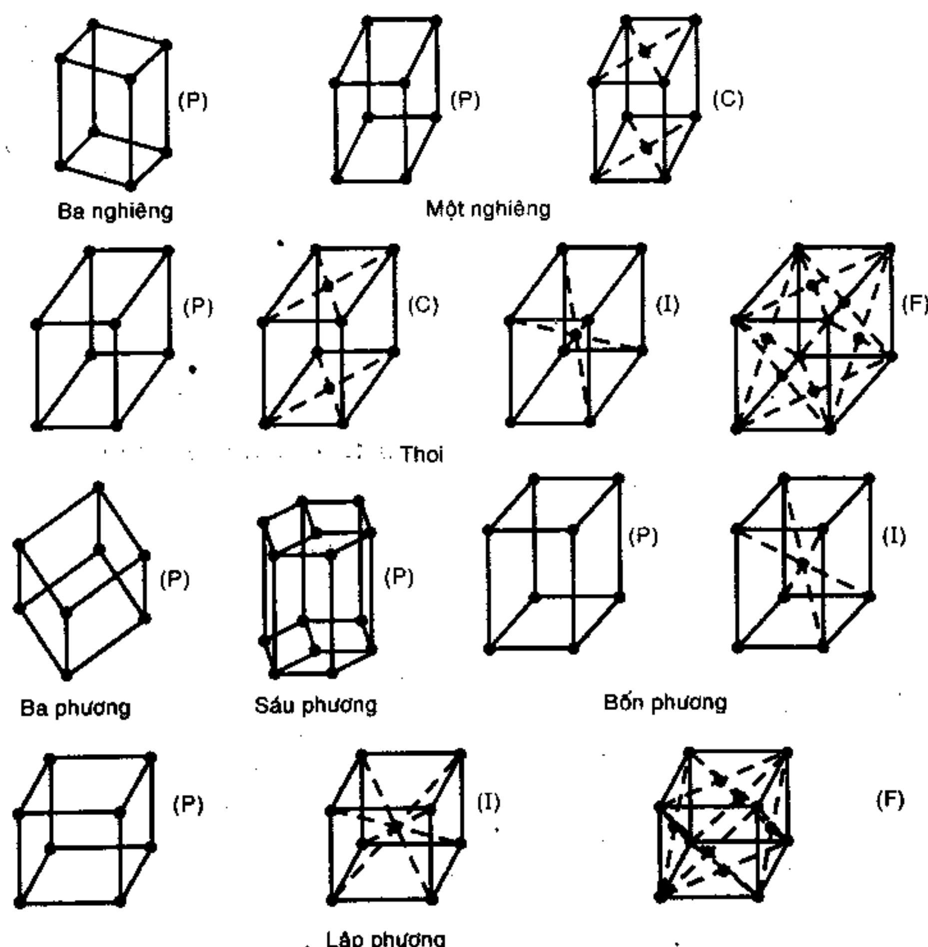
1.2 Ô MẠNG BRAVE

Brave chỉ ra rằng, các ô mạng cơ sở chỉ có 14 dạng ô mạng không gian (được gọi là ô mạng Brave) và chia thành bảy hệ tinh thể. Theo nhà tinh thể học người Nga E.C. Fedorov: *cấu trúc tinh thể như phép đối xứng của các chất điểm*. Có 32 phép đối

xứng không gian tổ hợp với 14 ô mạng Brave tạo nên toàn bộ 230 nhóm không gian tinh thể.

***Bảng 1.1** Đặc tính của ô mạng cơ sở theo Brave (H.1.3)*

Hệ tinh thể	Dạng ô mạng cơ sở	Đặc tính của ô mạng cơ sở	
Ba nghiêng	P	$a \neq b \neq c$;	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^0$
Một nghiêng	P, C	$a \neq b \neq c$;	$\alpha = \gamma = 90^0$ $\beta \neq 90^0$
Thoi	P, C, I, F	$a \neq b \neq c$;	$\alpha = \beta = \gamma = 90^0$
Ba phương	P	$a = b = c$;	$\alpha = \gamma = \beta \neq 90^0$
Sáu phương	P	$a = b \neq c$;	$\alpha = \beta = 90^0$; $\gamma = 120^0$
Bốn phương	P, I	$a = b \neq c$;	$\alpha = \beta = \gamma = 90^0$
Lập phương	P, I, F	$a = b = c$;	$\alpha = \beta = \gamma = 90^0$



***Hình 1.3** 14 ô mạng Brave*

Theo quan điểm hình học tinh thể, tinh thể lý tưởng là tinh thể mà các phần tử cấu tạo (chất điểm) tuân theo qui luật về đối xứng, tuần hoàn trong không gian ba chiều.

Độ không tuyệt đối (0 K) là nhiệt độ tại đó, các phần tử đứng yên tại vị trí cân bằng, hoàn toàn không dao động. Khi T ≠ 0 K, các phần tử dao động quanh vị trí cân bằng. Nhiệt độ chính là thước đo độ hỗn độn của các phần tử.

Nhiệt độ nóng chảy là nhiệt độ tại đó, các ô mạng cơ sở bị phá vỡ. Do năng lượng phá vỡ các liên kết như nhau, nên các chất cấu trúc tinh thể có nhiệt độ nóng chảy cố định. Các tính chất hóa lý các chất tinh thể có bước nhảy đột ngột qua nhiệt độ nóng chảy.

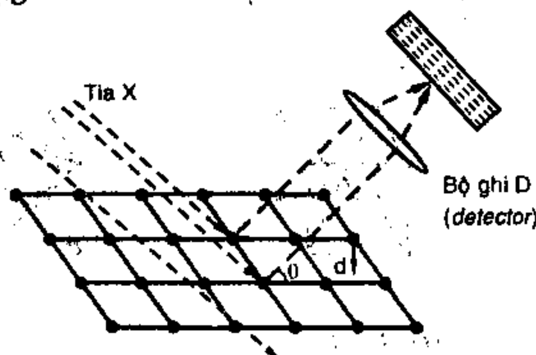
1.3 PHƯƠNG TRÌNH WULF - BRAGG VÀ PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH CẤU TRÚC BẰNG TIA RƠNGHEN

Phương pháp phân tích cấu trúc bằng tia Rơnghen củng cố vững chắc về mặt thực nghiệm các quan điểm hình học về cấu trúc mạng lưới không gian của tinh thể.

Nguyên lý của phương pháp như sau:

Khi ta chiếu chùm tia Rơnghen (bước sóng ngắn $0{,}5 \div 2{,}5nm$) qua tinh thể, nếu không gặp các phần tử cấu tạo (nguyên tử, ion) các tia sẽ đi qua tinh thể.

Nếu các tia gặp các phần tử cấu tạo, chúng sẽ bị phản xạ (H.1.4). Sự phản xạ được xem như phản xạ của chùm tia Rơnghen từ các mặt mạng tinh thể.



Hình 1.4 *Sơ đồ nguyên tắc nhiễu xạ Rơnghen trên mặt tinh thể*

Nếu dùng thiết bị thu những tia phản xạ, có thể ghi nhận được sự giao thoa của các tia Rơnghen.

Hiện tượng giao thoa xảy ra khi các tia Rơnghen thỏa mãn điều kiện phương trình Wulf - Bragg:

$$2d\sin\theta = n\lambda$$

trong đó: λ - chiều dài sóng tia tới (*nm*); θ - góc tới

d - khoảng cách hai mặt mạng (*nm*)

n - số nguyên tự nhiên (*n* = 1,2,3...*n*).

Các tia phản xạ được khuếch đại khi có hiệu quang lộ bằng số nguyên lần bước sóng tia tới.

Khi biết bước sóng tia tới λ và góc tới θ, có thể tính được *d* (khoảng cách giữa các mặt mạng, khoảng cách giữa các phần tử cấu trúc):

$$d = \frac{n\lambda}{2\sin\theta}$$

Cho tới nay, các phương pháp phân tích bằng tia Rơnghen vẫn được coi là phương pháp phân tích cấu trúc hiệu quả nhất.

1.4 HÓA HỌC TINH THỂ, BÁN KÍNH NGUYÊN TỬ VÀ ION

1.4.1 Khái niệm và định nghĩa

Trong trường hợp chung, khái niệm chất điểm không thể mô tả đầy đủ khả năng tham gia phản ứng của chất rắn. Các phần tử cấu tạo mạng lưới tinh thể trong thực tế không phải chỉ là những chất điểm, mà chúng là những thực thể có vùng ảnh hưởng nhất định trong không gian. Nếu coi vùng ảnh hưởng đó có dạng hình cầu, thì có thể dùng bán kính của các nguyên tử hoặc ion xác định kích thước của hình cầu đó.

Khi tham gia phản ứng hóa học, độ linh động hay khả năng chuyển vị tạo sắp xếp mới của các phần tử trong không gian được hiểu như hoạt tính của chất rắn. Các nguyên tử hoặc ion khác loại có khả năng tham gia phản ứng không giống nhau, mà theo quan

điểm hóa học tinh thể, khả năng phản ứng tương đương khả năng dịch chuyển của các nguyên tử hoặc ion trong không gian cấu trúc. Vì vậy, không thể quan niệm kích thước của chúng là như nhau. Mỗi phần tử cấu tạo cần được xem như một đơn vị cấu trúc có một vùng không gian ảnh hưởng nhất định.

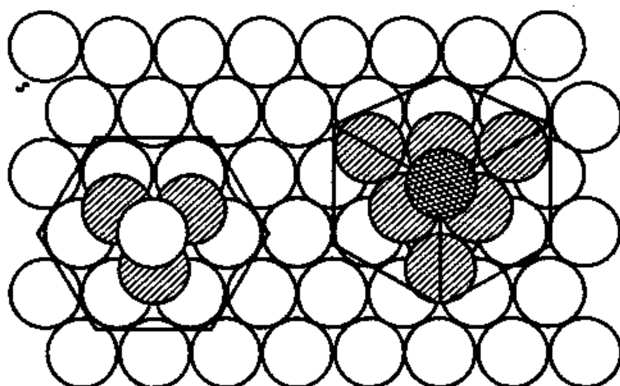
Bán kính nguyên tử hoặc ion được coi là vùng không gian hình cầu gần nhất xung quanh nguyên tử hoặc ion, mà nguyên tử hoặc ion gây ảnh hưởng. Vùng không gian này không nhất thiết phải là khoảng cách từ tâm hạt nhân nguyên tử tới lớp vỏ electron ngoài cùng, mà được hiểu theo nghĩa rộng hơn, mang tính tương đối. Ảnh hưởng đơn giản nhất chính là vùng không gian mà những phần tử khác không thể xen lẫn vào. Mỗi nguyên tử có thể có giá trị bán kính khác nhau, tùy thuộc vào hợp chất hóa học mà nó tham gia.

1.4.2 Cách sắp xếp sít chặt trong cấu trúc

Trong tự nhiên, vật chất cấu tạo với xu hướng bền vững nhất với năng lượng hệ là cực tiểu. Về mặt hình học, các ion hoặc nguyên tử sắp xếp sao cho sít chặt nhất, chiếm thể tích không gian lớn nhất, thể tích phần không gian tự do là nhỏ nhất.

1- Các phần tử cấu tạo được coi là có bán kính bằng nhau

Ta hình dung các phần tử cấu trúc (ion hoặc nguyên tử) như những hình cầu đồng chất, có bán kính bằng nhau, sự liên kết giữa các ion và nguyên tử không có hướng xác định, chỉ là sự sắp xếp sao cho các hình cầu luôn tiếp xúc lẫn nhau trong không gian. Đây là trường hợp điển hình với kim loại. Lực liên kết sẽ là liên kết kim loại (các electron tự do như lớp mây trong không gian cấu trúc), hoặc Van der Waals. Nguyên tắc để đạt năng lượng cực tiểu (liên kết bền vững nhất) là các quả cầu sắp xếp đầy (chặt chẽ) nhất trong không gian cấu trúc. Nếu các quả cầu được coi là đồng nhất, có hai cách sắp xếp để các quả cầu có thể tích cực đại trong không gian cấu trúc là lục giác và lập phương (H.1.5).



Hình 1.5 Cấu trúc sít chặt nhất kiểu lục giác và lập phương

Nếu ký hiệu cách sắp xếp của các quả cầu trên một mặt phẳng là A,B và C:

- Trong cách sắp xếp lục giác, thứ tự lặp trong không gian là A,B,A. Lỗ trống giữa các quả cầu sẽ là tứ diện.

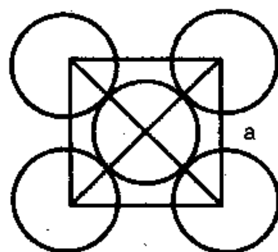
- Trong cách sắp xếp lập phương, thứ tự lặp sẽ là A,B,C,A, và lỗ trống giữa các quả cầu sẽ là bát diện.

Cả hai trường hợp sắp xếp trên, thể tích phần lỗ trống như nhau, bằng 25,95% thể tích.

Ví dụ 1.1 Tính hệ số lấp đầy không gian cấu trúc $f = \frac{V}{V_o}$

với: V - thể tích các ion hoặc nguyên tử trong ô mạng

V_o - thể tích ô mạng cơ sở.



Hình 1.6 Tính hệ số lấp đầy không gian cấu trúc

Theo sơ đồ H.1.6, ta có

$V = 4\,(\frac{4}{3}.\pi.r^3)$ và $V_o = a^3$

$$a\sqrt{2} = 4r \Rightarrow a = \frac{4r}{\sqrt{2}} \Rightarrow V_o = \left(\frac{4r}{\sqrt{2}}\right)^3$$

vậy: $$f = \frac{V}{V_o} = 4\left(\frac{4\pi r^3}{3}\right) \Big/ \left(\frac{4r}{\sqrt{2}}\right)^3 = 0{,}7405$$

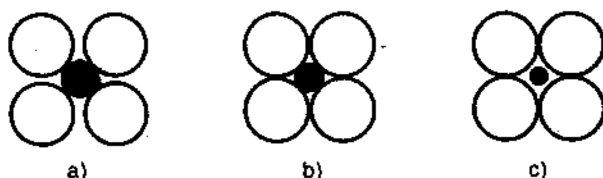
2- Các phần tử cấu tạo có bán kính khác nhau

Khi các phần tử cấu tạo từ hai loại ion là cation và anion:

- Các anion có bán kính lớn hơn được coi là có độ linh động kém.

- Các cation có bán kính bé hơn sẽ có độ linh động cao hơn trong không gian cấu trúc.

- Các cation sẽ sắp xếp vào vị trí các lỗ trống do các anion tạo nên. Kiểu sắp xếp sẽ phụ thuộc vào tỷ lệ bán kính giữa cation và anion.



***Hình 1.7** Cấu hình phối trí tiếp xúc*

a) Bền và không tiếp xúc, b) Bền và tiếp xúc, c) Không bền

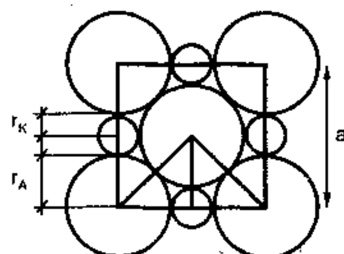
Đây là trường hợp phổ biến với các hợp chất vô cơ, đặc biệt là các oxit. Trong cấu trúc oxit, anion là O^{2-}, cation là các ion kim loại Me^{n+}. Khi bán kính cation tăng, số ion O^{2-} bao quanh cũng tăng. Về mặt hình học, có thể tính được tỷ lệ bán kính giữa cation và anion, từ đó suy ra số phối trí. Giữa các anion O^{2-} là hai dạng lỗ trống: tứ diện (giữa bốn quả cầu) và bát diện (giữa sáu quả cầu). Các lỗ trống là nơi các cation có thể xen lẫn vào, tạo sự sít chặt nhất về mặt hình học, lý do giải thích phần lớn các cation trong oxit có số phối trí 4 hoặc 6 (bán kính cation trong lỗ trống tứ diện bằng 22% $r_{O^{2-}}$, trong lỗ trống bát diện là 41% $r_{O^{2-}}$). Bán kính cation càng nhỏ, độ linh động càng cao, càng dễ chuyển vị trong lỗ trống không gian cấu trúc.

Tỷ lệ bán kính cation và anion không phải là yếu tố duy nhất ảnh hưởng tới số phối trí. Một ion có thể có nhiều số phối trí khác nhau trong những cấu trúc khác nhau. Vì vậy, để xét cấu trúc tinh thể, cần phải tính tới trạng thái liên kết ion - cộng hóa trị, cấu tạo vỏ electron, tỷ lệ hóa trị và lượng tương đối các nguyên tử khác ...

1.5 CÁC PHƯƠNG PHÁP ĐỂ XÁC ĐỊNH BÁN KÍNH CÁC ION

1.5.1 Theo tham số mạng a trong cấu trúc lập phương

Khi tham gia liên kết, các anion có bán kính lớn hơn, còn các cation có bán kính nhỏ hơn so với nguyên tử tương ứng. Cách sắp xếp chặt chẽ nhất về mặt hình học là các anion không chỉ tiếp xúc nhau mà còn tiếp xúc với cation (H.1.8). Như vậy, bán kính cation r_K và anion r_A trong cấu trúc lập phương có thể xác định theo thông số ô mạng a. Ta có thể viết:

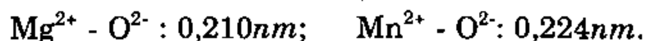


Hình 1.8 Sơ đồ nguyên lý tính bán kính ion

$$a = 2\,(r_A + r_K)$$

Ví dụ 1.2 Sự thay đổi bán kính ion khi tham gia liên kết.

Bằng phương pháp tia Rơnghen, người ta xác định khoảng cách a/2 (với a là tham số mạng) giữa các ion trong của một số chất có cấu trúc lập phương điển hình như sau:


Mg^{2+} - O^{2-} : 0,210*nm*; Mn^{2+} - O^{2-}: 0,224*nm*.


Mg^{2+} - S^{2-} : 0,260*nm* ; Mn^{2+} - S^{2-} : 0,259*nm*.


Mg^{2+} - Se^{2-} :0,224*nm*; Mn^{2+} - Se^{2-} : 0,273*nm*.

Nếu coi bán kính anion là giống nhau trong các hợp chất MgO và MnO, MgS và MnS, MgSe và MnSe, ta sẽ có:

$$r_{Mg^{2+}} + r_{O^{2-}} = 0{,}210$$

$$r_{Mg^{2+}} + r_{S^{2-}} = 0{,}260 \Rightarrow r_{S^{2-}} - r_{O^{2-}} = 0{,}050$$

$$r_{Mn^{2+}} + r_{O^{2-}} = 0{,}224$$

$$r_{Mn^{2+}} + r_{S^{2-}} = 0{,}259 \Rightarrow r_{S^{2-}} - r_{O^{2-}} = 0{,}035$$

Nhưng ta thấy hiệu bán kính hai anion O^{2-} và S^{2-} không giống nhau với những hợp chất khác nhau. Như vậy, ***không thể coi bán kính các anion là không đổi khi tham gia liên kết***. Nói cách khác, bán kính các ion thay đổi theo liên kết mà chúng tham gia.

Giá trị a/2 trong cấu trúc MgS và MnS hoặc MgSe và MnSe chỉ ra rằng bán kính các anion thay đổi trong các hợp chất khác nhau. Các tham số ô mạng trong thực tế không biến đổi rõ ràng, do đó, bán kính các cation thế vào cũng dao động trong một giới hạn xác định. Kích thước ô mạng cơ sở được xác định theo bán kính các anion (S^{2-}, Se^{2-}). Tính bán kính anion và cation theo hình 1.8, ta có:

$$r_A = \frac{a\sqrt{2}}{4} \quad r_K = \frac{a}{2} - r_A \tag{1.5}$$

1.5.2 Xác định khoảng cách giữa các ion theo phần mol tương tác giữa các ion (phương pháp Wasastjern)

Phương pháp rất ít khi được dùng vì không rõ ràng. Tương tác phần mol R_m được xác định theo tỷ lệ:

$$R_m = \frac{(n^2 - 1).\upsilon_m}{(n^2 + 2)} \tag{1.6}$$

n - chiết suất tuyệt đối; υ_m - thể tích phần mol của chất.

1.5.3 Theo điện tích ion hiệu dụng

Theo Paoling, điện tích ion hiệu dụng là vùng ảnh hưởng điện tích của hạt nhân nguyên tử và các electron bao quanh. Rất khó chỉ ra vùng ảnh hưởng về mặt thực nghiệm, thường phải tính theo cấu trúc phối trí trình bày dưới đây.

1.5.4 Theo số phối trí

Coi các ion như những quả cầu tiếp xúc nhau. Số phối trí là số ion khác loại bao quanh ion được xét. Phổ biến nhất hiện nay là phương pháp Shanon. Theo cách này, bán kính ion phụ thuộc chủ yếu vào số phối trí. *Người ta xác định một số ion có bán kính được coi là đơn vị dùng đo bán kính những ion khác.*

Lấy bán kính anion oxy số phối trí 6 làm đơn vị, từ đó tính bán kính các ion và nguyên tử khác. Ta có:

$$r_i^{VI,O^{0-}} = 0{,}140\ nm$$

Với nhóm hợp chất cấu trúc kiểu phối trí như các oxit, các silicát..., bán kính các anion lớn hơn bán kính các cation nhiều, nên độ linh động của anion rất kém so với độ linh động của cation.

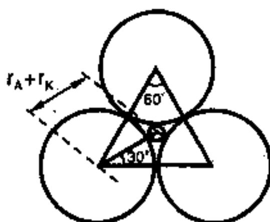
Bán kính các nguyên tử và ion có một số quy luật như sau:

1) Số phối trí càng lớn, bán kính ion càng lớn.

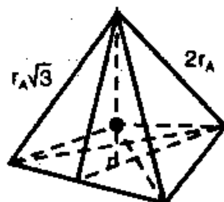
- Trường hợp phối trí 2: bán kính cation cần rất nhỏ, tỷ lệ r_K / $r_A \to 0$.

- Với trường hợp số phối trí là 3 (H.1.9). Xét tam giác đều nối tâm 3 anion, ta có:

$$\cos 30^o = \cos\frac{\pi}{6} = \frac{r_A}{r_A + r_K} \Rightarrow \frac{r_K}{r_A} = 0{,}155$$



***Hình 1.9** Tính bán kính ion số phối trí 3*



***Hình 1.10** Tính bán kính ion theo số phối trí 4*

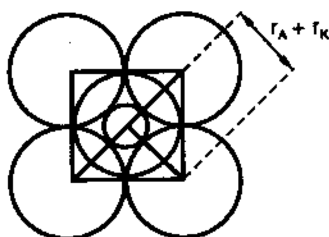
- Trường hợp phối trí 4 (H.1.10). Xét tứ diện đều nối tâm 4 anion, tâm cation là giao 4 đường cao hạ từ 4 đỉnh có độ cao

$$h = \sqrt{\frac{8}{3}}.r_A$$

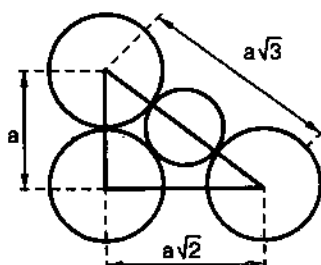
$$\cos\alpha = \frac{r_A}{r_A + r_K} = \frac{h}{2r_A} \Rightarrow \frac{r_K}{r_A} = 0{,}225$$

- Trường hợp phối trí 6 (H.1.11). Đường nối tâm 4 anion tạo hình vuông với giao 2 đường chéo là tâm cation. Ta có:

$$\cos 45^o = \cos\frac{\pi}{4} = \frac{r_A + r_K}{2.r_A} \Rightarrow \frac{r_K}{r_A} = 0{,}414$$



Hình 1.11 Tính bán kính ion số phối trí 6



Hình 1.12 Tính bán kính ion số phối trí 8

- Với trường hợp số phối trí là 8. Xét tam giác nối đỉnh 3 anion (H.1.12). Ta có:

$$a = 2r_A$$

$$a\sqrt{3} = 2(r_A + r_K) \Rightarrow \frac{r_K}{r_A} = \sqrt{3} - 1 = 0{,}732$$

Cấu trúc được coi là bền khi các hạt tiếp xúc với nhau. Khi bán kính cation giảm (bán kính anion không đổi), sắp xếp không sít chặt, tỷ lệ r_K/r_A giảm, liên kết kém bền do cation dễ chuyển dịch trong không gian cấu trúc.

1) Nếu coi bán kính ion anion r_A không thay đổi đáng kể, số phối trí cation càng cao, bán kính càng lớn. Ví dụ bán kính ion Na^+ với số phối trí khác nhau (chỉ số trên là số phối trí của ion):

$r^{IV}_{Na^+} = 0{,}099\,nm$, $r^{V}_{Na^+} = 0{,}100nm$

$r^{VI}_{Na^+} = 0{,}102nm$, $r^{VII}_{Na^+} = 0{,}112\,nm$

$r^{VIII}_{Na^+} = 0{,}118\,nm$, $r^{IX}_{Na^+} = 0{,}124\,nm$, $r^{XII}_{Na^+} = 0{,}139\,nm$

2) Với cùng một nguyên tố, bán kính các cation nhỏ hơn bán kính các nguyên tử hoặc anion. Ví dụ:

$R_{Li} = 0{,}152nm$, $R_{Li^+} = 0{,}059\,nm$

$R_F = 0{,}064nm$, $R_{F^-} = 0{,}131\,nm$

3) Trong dãy các cation cùng phối trí, cân bằng tĩnh điện, bán kính ion giảm khi điện tích ion tăng do sự nén ép quỹ đạo electron:

$R^{IV}_{Na^+} = 0,099\,nm$, $R^{IV}_{Mg^{2+}} = 0,057\,nm$, $R^{IV}_{Al^{3+}} = 0,039\,nm$

4) Trong cùng phân nhóm, bán kính ion tăng khi số nguyên tử tăng.

Ví dụ với phân nhóm I, khi cùng số phối trí IV, bán kính các ion như sau:

$R^{IV}_{Li^+} = 0,059nm$, $R^{IV}_{Na^+} = 0,099nm$

$R^{IV}_{K^+} = 0,137nm$, $R^{IV}_{Rb^+} = 0,152nm$, $R^{IV}_{Cs^+} = 0,167\,nm$

5) Trong một chu kỳ, bán kính ion giảm khi giảm số nguyên tử.

Ví dụ, với các nguyên tố chu kỳ IV, số phối trí 6, bán kính các ion như sau:

$R^{VI}_{Ti^{3+}} = 0,067nm$, $R^{VI}_{Mn^{3+}} = 0,058nm$

$R^{VI}_{V^{3+}} = 0,064nm$, $R^{VI}_{Cr^{3+}} = 0,062nm$, $R^{VI}_{Fe^{3+}} = 0,055nm$

(không kể các ion nhóm lanthal)

1.6 KIỂU CẤU TRÚC

Số lượng các hợp chất hóa học có cấu trúc tinh thể là rất lớn, trong đó nhiều hợp chất có chung cách sắp xếp các phần tử cấu trúc (ion, nguyên tử). Kiểu cấu trúc là mô hình cấu trúc của một tinh thể nào đó đại diện cho một lớp các hợp chất tinh thể mà chúng ta xét. Một trong những vấn đề trung tâm của hóa học chất rắn là tìm những quan hệ giữa cấu trúc và tính chất của chất rắn để có thể tạo nên những vật liệu mới có tính chất được biết trước khi biết tính chất của của vật liệu có cấu trúc tương đương.

Có nhiều cách phân loại kiểu cấu trúc, theo sắp xếp mạng trong không gian có thể phân loại như sau:

Cấu trúc khung: các phần tử cấu tạo sắp xếp theo quy luật sắp xếp cầu, có khoảng cách tương tự nhau trong toàn bộ cấu trúc

Cấu trúc lớp: các lớp xếp chồng lên nhau trong không gian ba chiều, khoảng cách giữa các phần tử khác lớp lớn hơn nhiều khoảng cách giữa các phần tử trong cùng một lớp, khoảng cách giữa các lớp là như nhau.

Cấu trúc mạch: khoảng cách từng mạch bằng nhau, liên kết giữa các phần tử trong mạch bền hơn rất nhiều so với liên kết giữa các mạch với nhau. Trong thực tế, kiểu liên kết này có thể tạo sợi như dạng polyme

Cấu trúc đảo: phần tử ở vị trí nút mạng là những nhóm nguyên tử hoặc những phân tử liên kết bền vững hơn nhiều liên kết giữa các nút mạng. Đây là kiểu tinh thể đặc trưng của các chất hữu cơ.

Xét theo hợp chất hóa học, ta chia cấu trúc tinh thể theo các nhóm:

Đơn chất: các phần tử cấu trúc từ một nguyên tố: các kim loại và cacbon thuộc nhóm này

Các hợp chất kép kiểu: AB, AB_2, A_2B và A_2B_3

Các hợp chất ba kiểu AB_xO_y.

Dưới đây ta xét cấu trúc tinh thể theo các hợp chất hóa học.

1.6.1 Đơn chất

Các phần tử cấu tạo (nguyên tử, ion) được xem như những quả cầu đồng nhất về thành phần, kích thước. Cách sắp xếp sít chặt nhất là lục giác và lập phương như đã nêu trên. Đây là cấu trúc chủ yếu của các kim loại và các kiểu cấu trúc của cacbon.

1- Cấu trúc lập phương

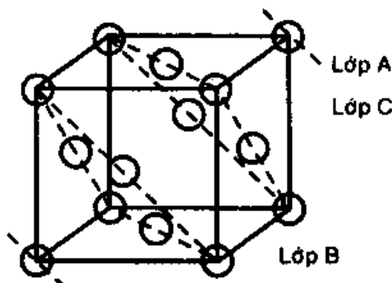
Đại diện: Cu (còn gọi là cấu trúc đồng)

Vị trí các nguyên tử: 0,0,0 (tâm mặt).

Số phối trí: 12

Khoảng cách giữa các nguyên tử: $\frac{a}{\sqrt{2}}$ (*a*: tham số mạng).

Ô mạng cơ sở: lập phương tâm mặt (H.1.13).

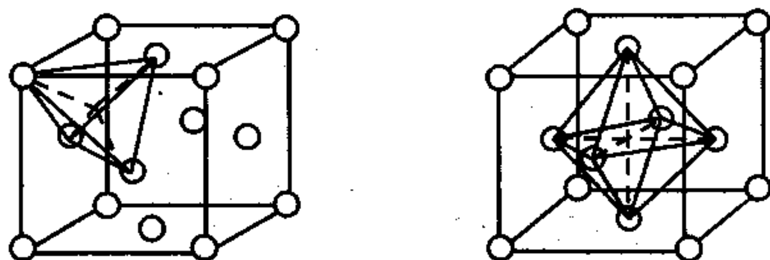


Hình 1.13 *Cấu trúc Cu*

Các kim loại có cấu trúc lập phương: Cu, Au, Ag, Ca, La, Ni, Pb, Pd, Pt, Sr và các nguyên tố khí trơ (trừ He) ở trạng thái rắn. Các nguyên tử trong cấu trúc lập phương cách nhau khoảng cách

tương đối đồng đều. Đây là dạng liên kết đặc trưng của các nguyên tố kim loại, chúng có xu hướng thu hút một số lớn nhất các phần tử nằm cạnh vào mạng tinh thể, do vậy, kiểu liên kết này thường có số phối trí lớn.

Vị trí lỗ trống trong không gian giữa các phần tử là các lỗ trống giữa các tứ diện (của cấu trúc lập phương) hoặc bát diện (của cấu trúc lập phương tâm mặt) được chỉ ra trên H.1.14.



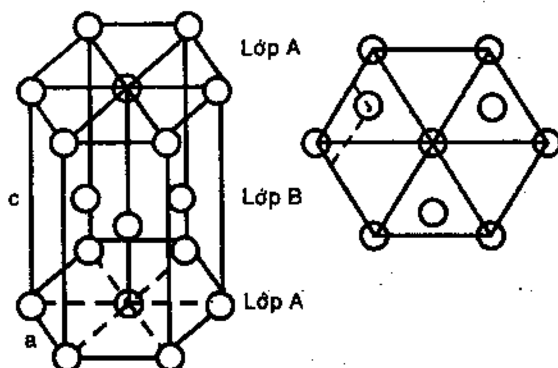
***Hình 1.14** Vị trí giữa nút mạng tứ diện tọa độ 1/4,1/4,1/4, và bát diện tọa độ 1/2,1/2,1/2*

2- Cấu trúc lục giác sít chặt

Vị trí các nguyên tử 0,0,0; 2/3,1/3, 1/2. (Cách viết mang ý nghĩa: nếu coi nguyên tử gốc của nguyên tố này có tọa độ $x = 0$; $y = 0$; $z = 0$ thì nguyên tử gốc của nguyên tố kia có tọa độ 2/3, 1/3, 1/2).

Khoảng cách hai nguyên tử liền kề: $\sqrt{\frac{a^2}{3} + \frac{c^2}{4}}$

Số phối trí: 12 (H.1.15).



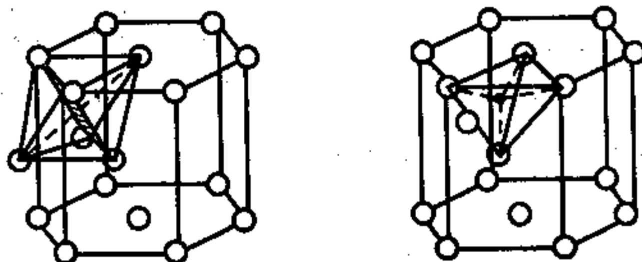
***Hình 1.15** Sít chặt kiểu lục giác*

Thể tích lấp đầy không gian cấu trúc 74,05% như tính ở trên. Tỷ số các tham số ô mạng trong trường hợp lý tưởng (các phần tử cấu tạo được coi là các quả cầu đồng nhất không bị nén ép):

$$\frac{c}{a} = \sqrt{\frac{8}{3}} = 1{,}633$$

Với các tinh thể thực, tỷ lệ này có những biến động nhất định, ví dụ với tinh thể Zn: 1,86; Ti: 1,58; Be:1,56; Cd: 1,89; và Mg: 1,62.

Các lỗ trống kiểu tứ diện và bát diện còn có tên là 8 mặt 6 phương hoặc tứ diện 6 phương để phân biệt với các lỗ trống từ cấu trúc lập phương (H.1.16).



***Hình 1.16** Vị trí giữa nút mạng bát diện trong cấu trúc lục giác sít chặt với hệ tọa độ 2/3,1/3,3/4 và vị trí giữa nút mạng tứ diện 2/3,1/3,7/8*

3- Cấu trúc lập phương tâm khối và lập phương nguyên thủy

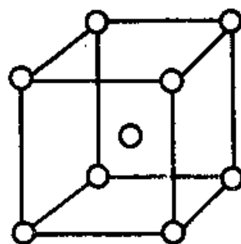
a- Cấu trúc tinh thể Wolfram (lập phương tâm khối):

Tham số ô mạng: $a = 0{,}316nm$

Vị trí các nguyên tử: 0, 0, 0.

Số phối trí: 8.

Khoảng cách giữa các nguyên tử: $\frac{a\sqrt{3}}{2}$.



Hình 1.17
Tinh thể Wolfram

Phần lớn các nguyên tố kim loại thông thường, không đóng rắn ở trạng thái sít chặt nhất, như các kim loại kiềm, Ba và một số kim loại chuyển tiếp (Cr, W, Zr ...) kết tinh nhanh ở dạng lập phương tâm khối.

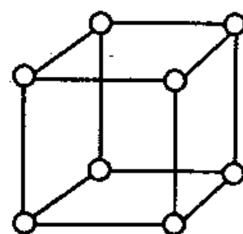
b- Polonium (lập phương nguyên thủy):

Vị trí các nguyên tử 0, 0, 0.

Số phối trí: 6

Khoảng cách giữa các nguyên tử: a.

Cho tới nay, chỉ phát hiện một nguyên tố có cấu trúc lập phương nguyên thủy là dạng thù hình nhiệt độ thấp α-Po, các nguyên tử nằm ở đỉnh ô mạng nguyên thủy.



Hình 1.18 *Mạng lập phương nguyên thủy*

Hệ số lấp đầy $f = 52,36\%$.

1.6.2 Các dạng thù hình của cacbon

Trong các cấu trúc tinh thể cacbon (có 3 dạng thù hình là kim cương, grafit và fuleren C_{60}) các phần tử cấu tạo có cùng kích thước. Tuy nhiên, bản chất liên kết và cấu trúc của chúng không như các kim loại.

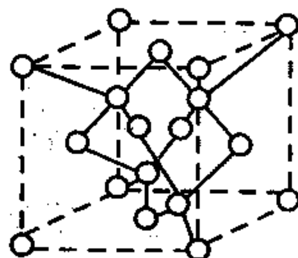
***1- Kim cương** (diamant)*

Tham số mạng: 0,357 *nm*

Vị trí nguyên tử: 0,0,0; 1/4, 1/4, 4/4.

Số phối trí : 4

Khoảng cách giữa các nguyên tử: $\frac{a\sqrt{3}}{4} \approx 0,154$ *nm*.



Hình 1.19
Cấu trúc kim cương

Trong cấu trúc kim cương, mỗi nguyên tử cacbon có 4 liên kết cộng hóa trị (lai hóa sp^3) với 4 nguyên tử cacbon khác liền kề trong tứ diện. Hoặc có thể nói, nguyên tử C sắp xếp theo hai loại, mỗi loại trùng với một ô mạng lập phương tâm mặt.

Các nguyên tử các nguyên tố có cấu trúc kim cương: Si, Ge, α-Sb.

2- Grafit

Tham số mạng: $a = 0,246nm$, $c = 0,670nm$

Vị trí nguyên tử: C1: 0,0,0; C2: 1/3,2/3,1/2.

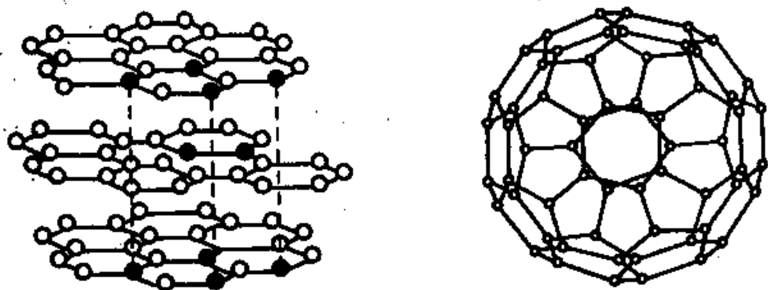
Trong cấu trúc grafit, các nguyên tử cacbon mỗi lớp được xem như nằm trên một mặt phẳng. Trên một mặt các nguyên tử cacbon liên kết với nhau tạo dạng lục giác.

Liên kết giữa các nguyên tử cùng lớp tương đối bền (liên kết σ) và mỗi nguyên tử liên kết với ba nguyên tử khác (lai hóa sp^2). Liên kết giữa các lớp khác nhau kém bền hơn nhiều (liên kết π), rất dễ bị phá hủy. Tính chất này của grafit được tận dụng làm chất bôi trơn các chi tiết máy.

Nitrid bor (BN) cũng có cấu trúc kiểu grafit. Trong cấu trúc, B và N lần lượt thay thế nhau ở các nút mạng.

***3- Fuleren** (C_{60})*

Vào 1990, người ta phát hiện ra dạng thù hình C_{60} và gọi là fuleren. Các nguyên tử C trong fuleren liên kết dạng như túi lưới (hoặc hình các múi da vỏ quả bóng đá). Trong đó có 32 tấm nhỏ tạo 12 múi hình ngũ giác và 20 hình lục giác (H.1.20). Đây là dạng thù hình có nhiều ứng dụng, nhất là trong công nghệ nano.



***Hình 1.20** Cấu trúc grafit và C_{60}*

1.7 CẤU TRÚC CÁC HỢP CHẤT KÉP AB, AB_2, AB_3 VÀ A_2B_3

1.7.1 Sự bền vững của hợp chất có cấu trúc tinh thể kiểu AB

Khi hai chất rắn A và B tiếp xúc sẽ xảy ra sự trao đổi các nguyên tử, ion giữa chúng với nhau. Sự trao đổi các phần tử cấu trúc này có thể tạo trật tự cấu trúc mới (hợp chất AB), hoặc có thể chỉ là sự xen lẫn không có trật tự (tạo dung dịch rắn).

Nếu coi mô hình cấu trúc tinh thể ion AB như sự sắp xếp chặt chẽ của những khối cầu, điều kiện cần để cấu trúc bền vững là các khối cầu (nguyên tử, ion) tiếp xúc với nhau. Tỷ lệ anion và cation r_A/r_K, sẽ đặc trưng cho số phối trí của cation, nghĩa là đặc trưng cho sự bền vững của cấu trúc (mục 1.5.4). Sự tăng giảm bán kính cation (hoặc anion) dẫn tới sự thay đổi độ bền vững của cấu trúc đang xét (thay đổi số phối trí và kiểu cấu trúc). Về mặt hình học, nếu tỷ lệ r_K/r_A giảm, độ linh động của cation tăng làm cấu trúc không bền.

Bảng 1.3 *Ảnh hưởng tỷ lệ bán kính ion tới số phối trí*

Kiểu cấu trúc	Miền bền vững	Số phối trí	Tỷ lệ r_A: r_K
CsCl	$r_A/r_K < 1,366$	8	1,02
NaCl	$1,366 < r_A/r_K < 2,414$	6	1,44
Sfalerit	$2,414 < r_A/r_K < 4,45$	4	2,10

1.7.2 Muối ăn NaCl

Đây là dạng cấu trúc tinh thể rất phổ biến. Trong cấu trúc NaCl, các ion trái dấu lần lượt thế nhau ở vị trí nút mạng dọc theo hướng tọa độ.

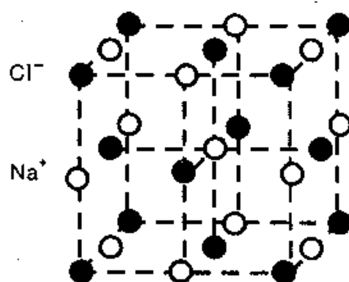
Tham số mạng: a = 0,564 *nm*

Vị trí Na^+ 1/2, 1/2, 1/2; Cl^- 0,0,0.

Số phối trí: Na^+ 6; Cl^- 6 (bát diện).

Khoảng cách giữa các phần tử (H.1.21):

$Na^+ - Cl^-$: $\frac{a}{2}$; $Na^+ - Na^+$: $\frac{a}{\sqrt{2}}$; $Cl^- - Cl^-$: $\frac{a}{\sqrt{2}}$

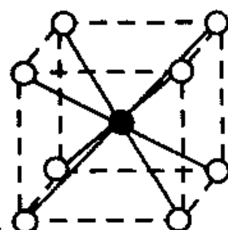


Hình 1.21 *Cấu trúc NaCl*

Sự sắp xếp trong cấu trúc NaCl được viết một cách hình thức sao cho các anion Cl^- tạo sắp xếp lập phương chặt chẽ nhất, trong tất cả các lỗ trống bát diện là các cation Na^+.

Các hợp chất có cấu trúc kiểu NaCl: nhiều oxit, carbid, nitrid, sunfua, fosfua, selenit, arsenit, telurid của các kim loại chuyển tiếp, một số halogenit kim loại kiềm (trừ Cs) và các halogenid kim loại kiềm thổ. Các oxit như MgO, TiO, VO và NbO cũng có cấu trúc kiểu NaCl.

1.7.3 CsCl



Hình 1.22
Cấu trúc CsCl

Tham số mạng: 0,412*nm*

Vị trí các phần tử:

Cs^+: 0, 0, 0; Cl^-: 1/2, 1/2, 1/2.

Số phối trí Cs^+ 8; Cl^- 8.

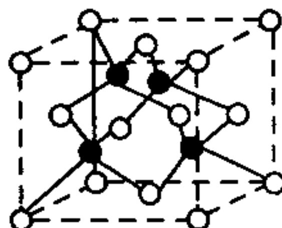
Khoảng cách:

$Cs^+ - Cl^-: \frac{a\sqrt{3}}{2}$; Cs-Cs:a; Cl– Cl:a.

Kiểu cấu trúc CsCl không theo một cách sắp xếp cơ bản nào, ít gặp hơn cấu trúc NaCl. Về nguyên tắc, CsCl là điển hình của cấu trúc ion (hai nguyên tố kết hợp có độ âm điện rất khác nhau), tuy nhiên, trong thực tế, nhiều hợp kim cũng có cấu trúc kiểu CsCl, ví dụ: CuZn, AuZn; thậm chí một số hợp chất liên kết cộng hóa trị như CsHSe, CsH_2N ... cũng có liên kết kiểu này.

Các chất có cấu trúc CsCl: CsBr, CsI, NH_4Cl..

1.7.4 Sfalerit (α-ZnS)



Hình 1.23
Cấu trúc sfalerit

Tham số mạng: a = 0,541 *nm*

Vị trí các phần tử:

Zn^{2+}:0, 0, 0; S^{2-}: 1/4, 1/4, 1/4.

Số phối trí Zn 4 (tứ diện), S 4 (tứ diện).

Khoảng cách các phần tử:

$$Zn - S: \frac{a\sqrt{3}}{4};$$

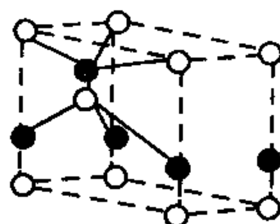
$$Zn - Zn: \frac{a\sqrt{2}}{2}; S - S: \frac{a\sqrt{2}}{4}.$$

Khoáng sfalerit còn được ký hiệu là α - ZnS. Cấu trúc khác rất ít so với cấu trúc kim cương. Nếu như trong cấu trúc kim cương một nửa các nguyên tử cacbon được thế bởi Zn còn nửa kia thế bởi S ta sẽ có cấu trúc sfalerit.

Về hình thức, cũng có thể coi cấu trúc sfalerit như sắp xếp sít chặt kiểu lập phương, với các nguyên tử S (hoặc Zn), đồng thời ½ lỗ trống tứ diện bị chiếm bởi các nguyên tử Zn (hoặc S).

Các hợp chất có cấu trúc kiểu sfalerit: halogenid đồng, AgI ...

1.7.5 Wurtzit: β - ZnS



Hình 1.24 Wurtzit

Tham số mạng: $a = 0,381$; $c = 0,623 nm$.

Vị trí các phần tử:

Zn^{2+}: 0,0,0 (1/3, 2/3, 1/2);

S^{2-}: 0,0, 0,375 (1/3, 2/3, 0,875);

Số phối trí Zn 4 (tứ diện), S 4 (tứ diện).

Khoảng cách: Zn-S:0,375c; Zn-Zn:a; S-S:a.

Cấu trúc wurtzit β - ZnS, là một dạng thù hình của sunfua kẽm, với tứ diện $[ZnS_4]^{6-}$ được bao kín bởi khối sáu phương nối tiếp trong toàn bộ không gian tinh thể của các ion S^{2-}. Một nửa số lỗ trống chứa Zn có hướng song song với nhau. Các ion Zn cũng sắp xếp như các ion S. Cho khối sáu phương S trượt một khoảng cách 3/8 c (c- thông số mạng dọc trục z), chúng sẽ trùng với khối 6 phương Zn. Như vậy, với các hợp chất kiểu này, ta coi các phần tử cấu trúc tương đương nhau về mặt hóa tinh thể. Các hợp chất có cấu trúc Wurtzit: BeO, NH_4F. CdS, ZnO, MgTe, CdSe... Wurtzit cũng là cấu trúc của một số tinh thể bán dẫn.

Cấu trúc các hợp chất kép có dạng như cấu trúc kim cương, khi thay các nguyên tử cacbon có 4 liên kết bằng các nguyên tử A và B sao cho số liên kết trung bình trên mỗi nguyên tử luôn là 4. Xuất hiện những khả năng có thể như sau: $A^{III}B^{V}$, $A^{II}B^{VI}$ và $A^{I}B^{VII}$. Ký hiệu I, II, III, IV, V, VI là chỉ số phân nhóm chính trong bảng tuần hoàn (bảng 1.4).

***Bảng 1.4** Các dạng cấu trúc tinh thể hợp chất AB*

$A^{III}B^{V}$	$A^{II}B^{VI}$	$A^{I}B^{VII}$
BN	ZnS	LiF
GaF	CdSe	NaCl
AlP	MgTe	CsCl
GaS		
Cấu trúc sfalerit	Cấu trúc kiểu slaferit hoặc wurtzit	Tinh thể ion

1.7.6 Nikelin (NiAs)

Tham số mạng: $a = 0{,}360nm$;

$c = 0{,}501nms$

Vị trí các phần tử:

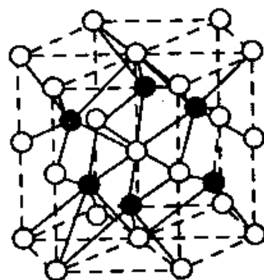
Ni^{2+}:0,0,0 ; As^{2-}:1/3, 2/3,1/4

Số phối trí Ni 6 , As 6.

Khoảng cách giữa các phần tử cấu tạo:

Ni – As: $\frac{a^3}{3} + \frac{c^2}{16}$; Ni – Ni : a;

As – As : $\frac{a^2}{3} + \frac{c^2}{6}$



Hình 1.25
Cấu trúc NiAs

Cấu trúc NiAs có thể mô tả từ cấu trúc lục giác sít chặt của các anion As theo thứ tự ABABAB. Trong cấu trúc, tất cả lỗ trống bát diện là các cation Ni.

Các hợp chất có cấu trúc NiAs là các sulfid, telluarid, fosfit, arsenid,... các kim loại nhóm chuyển tiếp MnAs, MnSb, FeSb, NiSb, NiBi, MnBi,.. các hợp chất siêu cấu trúc kiểu NiAs với NaCl.

1.8 KIỂU CẤU TRÚC AB_2, AB_3 VÀ A_2B_3

1.8.1 Cấu trúc fluorit

Tham số mạng: $a = 0{,}547nm$;

Vị trí các nguyên tử:

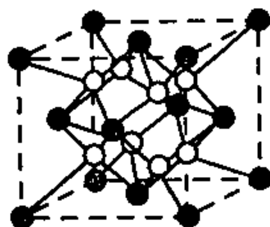
Ca^{2+}: 0,0,0;

F^- :1/4, 1/4, 1/4;

Số phối trí Ca 8 , F: 4 (tứ diện).

Khoảng cách giữa các phần tử cấu tạo:

$$Ca - F : \frac{a\sqrt{3}}{4} \;;\; Ca - Ca: \frac{a\sqrt{2}}{2} \;;\; F - F : \frac{a}{2}$$



Hình 1.26 Fluorit

Cấu trúc fluorit xuất phát từ sắp xếp sít chặt kiểu lập phương các ion canxi, trong đó các nguyên tử flor chiếm tất cả các vị trí lỗ trống tứ diện.

Các diflorid, diclorid, hydrid, dioxit như BaF_2, HgF_2, SrF_2, $SrCl_2$, CeH_2, YH_2, ThO_2, UO_2...cấu trúc kiểu florit. Các hợp chất có

hệ số tỷ lượng ngược A_2B (ví dụ như Rh_2P, Ir_2P, Be_2C, Mg_2Pb) cấu trúc kiểu ngược fluorit.

1.8.2 Cấu trúc kiểu Rutil

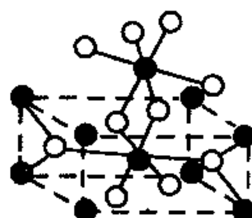
Tham số mạng: $a = 0,459$; $c = 0,296$

Vị trí các phần tử:

Ti^{4+}: 0,0,0; O^{2-}: $u,u,0$ ($u = 0,3053$)

Số phối trí Ti: 6 (bát diện);

O: 3 (tam giác).



Hình 1.27 Rutil

Cấu trúc dạng thù hình nhiệt độ cao của TiO_2 là tứ diện (Rutil), trong đó các bát diện TiO_6 liên kết đường tạo các dải hữu hạn. Các hợp chất có cấu trúc Rutil: CoF_2, FeF_2, CrO_2, PbO_2, SnO_2, TeO_2, WO_2...

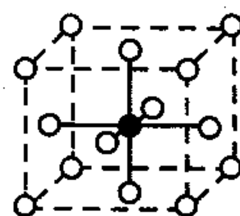
1.8.3 Cấu trúc ReO_3

Tham số mạng: $a = 0,375$ *nm*

Vị trí các phần tử:

Re^{6+} 1/2,1/2,1/2; O^{2-}: 1/2, 0,1/2.

Số phối trí Re là: 6 (bát diện), O là 2 (đường thẳng).



Hình 1.28 ReO_3

Khoảng cách giữa các phần tử cấu tạo:

Re – O: $\frac{a}{2}$; Re – Re: a; O – O: $\frac{a}{\sqrt{2}}$.

ReO_3 là kiểu cấu trúc của nhiều oxit thành phần phức tạp như: Nb_2O_5; $Nb_{12}O_{29}{}^{2}$; Mo_8O_{23}; $W_{20}O_{58}{}^{4}$...

1.8.4 Cấu trúc Cr_2O_3

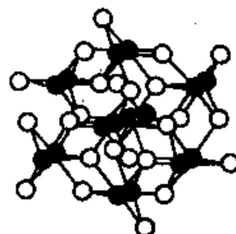
Tham số mạng: $a = 0,535$ *nm*

$\alpha = 55,1^{\circ}$

Vị trí các phần tử:

Cr^{3+}: u,u,u;(u = 0,3475);

O^{2-}: u, 1/2 -u, 1/4



Hình 1.29 Mạng Cr_2O_3

Số phối trí Cr: 6 (bát diện); O: 4 (tứ diện).

Khoảng cách Cr – O: 0,197*nm*.

Cấu trúc Cr_2O_3 hình thành từ bát diện CrO_6 và tứ diện CrO_4. Bát diện CrO_6 nghiêng như hình chóp tam giác ngược, trong đó các anion oxy trong kiểu cấu trúc Cr_2O_3 có dạng như hai hình chóp.

Các oxit Al_2O_3,Ti_2O_3,V_2O_3 và Fe_2O_3 (hêmatít) có cấu trúc Cr_2O_3.

1.9 KIỂU CẤU TRÚC CÁC TINH THỂ HỢP CHẤT BA AB_XO_Y

1.9.1 Cấu trúc $CaTiO_3$ (*perovskit*)

Tham số mạng: a = 0,384 *nm*

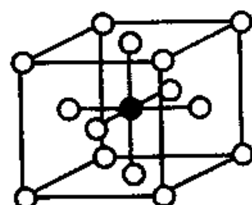
Vị trí các phần tử: Ca^{2+} 0,0,0

Ti^{4+} 1/2, 1/2,1/2

O^{2-} 1/2,1/2,0

Số phối trí Ti: 6 (bát diện), O:6 (bát diện)

Khoảng cách:



Hình 1.30
Cấu trúc perovskit

$$Ti - O: \frac{a}{2}; \; Ca - O: \frac{a\sqrt{2}}{2}; \; Ti - Ca: \frac{a\sqrt{3}}{2}$$

Perovskit là cấu trúc lập phương điển hình của nhóm hợp chất thành phần ABX_3. Trường hợp lý tưởng, bán kính các ion thỏa mãn phương trình:

$$t = \frac{r_A + r_B}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} = 1$$

Trong thực tế $0,75 \le t \le 1$.

Với cấu trúc perovskit, các yếu tố đối xứng mạng lập phương chuyển sang dạng thoi, một nghiêng... Các hợp chất sắt từ cấu trúc perovskit điển hình: $BaTiO_3$, $NaNbO_3$, $KNbO_3$; các hợp chất như $GdFeO_3$ kết tinh dạng trực thoi, $BaCeO_3$ dạng một nghiêng và $LaCoO_3$ thoi. Các hợp chất không tỷ lượng $A_{1-x}BX_3$ (ví dụ Na_xWO_3) và ABX_{3-x} (ví dụ $CaFeO_{2,5}$) có cấu trúc perovskit.

1.9.2 Cấu trúc spinel $MgAl_2O_4$

Tham số mạng a = 0,809 *nm*.

Vị trí các phần tử: Mg^{2+} 0,0,0;

Al^{3+}: 5/8,5/8,5/8; O^{2-}: u,u,u (u = 0,387).

Số phối trí Mg^{2+}: 4 (tứ diện); Al^{3+}: 6 (bát diện).

Ô mạng cơ sở có 8 cation Mg^{2+}, 16 cation Al^{3+} và 32 anion O^{2-}.

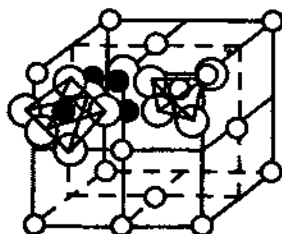
Độ dài liên kết:

Al– O= a/4; Mg–O=0,216 a.

Có thể mô tả cấu trúc spinel như sau:

Các anion O^{2-} theo quy luật xếp lập phương tạo lỗ trống bát diện và tứ diện.

Các cation Mg^{2+} chiếm 1/8 lỗ trống tứ diện, còn các cation Al^{3+} chiếm 1/2 lỗ trống bát diện.



Hình 1.31
Cấu trúc spinel

Các hợp chất oxit AB_2O_4 (trong đó A, B là các cation) thường có cấu trúc dạng spinel. Vị trí anion O^{2-} trong cấu trúc có thể được thế bởi các anion F^-, Cl^-, S, Se, Te hoặc nhóm CN^-. Thông thường, A và B là những ion kim loại:

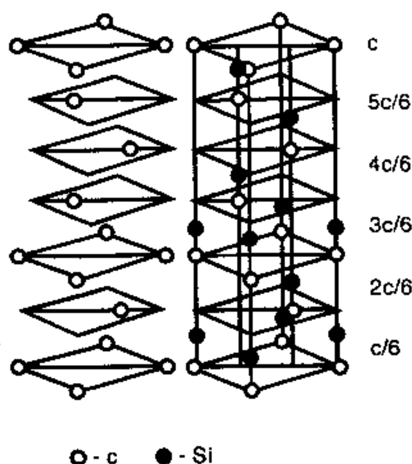
A: Mg^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+},Ni^{2+}, Zn^{2+}

B: Al^{3+}, V^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, Mn^{3+}

Cấu trúc có thể hình dung tương tự kim cương, trong đó các nguyên tử cacbon được thế bởi nhóm AB_2O_4. Mỗi anion được bao bọc bởi một cation A và ba cation B. Đa diện phối trí A có dạng tứ diện, còn đa diện phối trí B có dạng bát diện. Tứ diện phối trí của A nằm ở các điểm nút của hai mạng diện tâm dịch đi một khoảng $\frac{a\sqrt{3}}{4}$. Vị trí bát diện phối trí của ion B ở các điểm nút bốn ô mạng diện tâm dịch đi một khoảng $\frac{a\sqrt{2}}{4}$. Tồn tại nhiều vị trí tứ diện hoặc bát diện trong cấu trúc còn trống, không bị chiếm bởi bất kỳ ion nào.

Ngoài phân bố các cation A ở vị trí tứ diện, các ion B ở vị trí bát diện, người ta còn nói tới cấu trúc spinel đảo, trong đó vị trí bát diện bị chiếm một cách thống kê bởi cả hai loại ion A hoặc B, vị trí tứ diện bị chiếm chỉ bởi các anion B. Những chất có kiểu cấu trúc này là $MgFe_2O_4$, $CoFe_2O_4$, Fe_3O_4, $NiFe_2O_4$.

1.9.3 Sắp xếp hỗn hợp (*polytypie*)



Hình 1.32 *Ô mạng cấu trúc SiC lục giác và sơ đồ sắp xếp lớp của nguyên tử C*

Kiểu sắp xếp sít chặt của các lớp cấu trúc với các pha xác định chỉ khác nhau bởi cách sắp xếp các lớp nguyên tử giống nhau gọi là cách sắp xếp hỗn hợp (*polytypie*). Trên cùng mặt phẳng các tham số ô mạng tương tự nhau, theo góc nghiêng nào đó thì khác nhau, sự khác nhau luôn có bội số là khoảng cách giữa hai lớp liền kề (có thể coi như biến đổi thù hình).

SiC là chất có cấu trúc hỗn hợp điển hình. SiC có thể kết tinh dạng slaferit lập phương (β - SiC), hoặc theo cấu trúc họ sáu phương (α - SiC). Ô mạng cơ sở carbid sáu phương có dạng thoi với tiết diện như từ hai mảnh tam giác ghép. Các nguyên tử Si luôn luôn định vị ở khoảng cách c/12 phía trên các nguyên tử C. Cấu trúc tạo nên 6 lớp nguyên tử tương đương, các lớp nguyên tử ở khoảng cách như nhau, thay thế nhau theo thứ tự B ABCABC ABCACB ABCACB A..

Ô mạng SiC có các tham số $a = b = 0{,}3078$ *nm*, $c = 0{,}25118$ *nm*. Ngoài sáu lớp sắp xếp sít chặt nhất, còn tạo cấu trúc hỗn hợp các SiC sáu phương có số lượng các lớp là *n*. Giá trị các lớp *n* có thể là 4, 15, 21, 33, 51, 192, 270, 400, 294, 1200. Tham số mạng "*c*" của các ô mạng lớn có kích thước vài chục tới vài trăm *nm*.

Cấu trúc hỗn hợp được đặc trưng bởi các số, ký hiệu cho tổng số lớp trong mạng cơ sở và các chữ ký hiệu cho kiểu ô mạng:

H – *sáu phương*, R – *thoi*, C – *lập phương*.

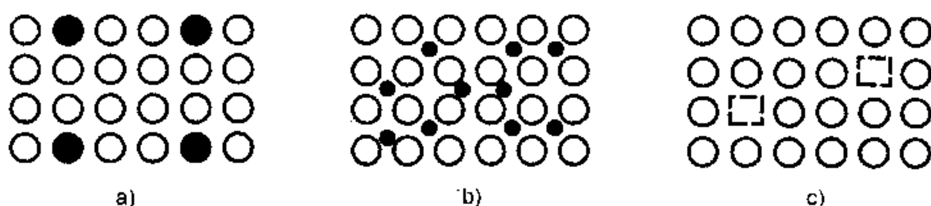
Ví dụ: dạng thù hình 6 lớp SiC với sắp xếp B ABCACB ABCACB A được viết 6H; dạng 4 lớp B ABCB ABCB được viết 4H; cấu trúc hỗn hợp 15R có thứ tự B ABCBACABABACBCACB ABC... Người ta biết trên 50 dạng cấu trúc hỗn hợp của SiC, đơn tinh thể ZnS có dạng thù hình 3C (kiểu lập phương ZnS), 2H (Wurtzit), 4H, 6H, 8H,10H...

Cấu trúc hỗn hợp còn có ở những pha khác như grafit, molipden MoS_2, trong các tinh thể CdI_2, $CdBr_2$, PbI_2, $CdBr_2$ ... trong các di- iot các kim loại nhóm chuyển tiếp Ti, V, Mn, Fe, Zn, Co,... di- bromid các kim loại Mg, Mn, Fe, Co, trong các hợp chất TiS_2, $TiSe_2$, ZrS_2, PtS_2.

1.10 DUNG DỊCH RẮN

1.10.1 Định nghĩa và phân loại

Dung dịch rắn là một hệ chất rắn đồng nhất có thành phần biến đổi gồm từ hai cấu tử trở lên. Có thể phân loại các dung dịch rắn như sau:



Hình 1. 33 *Các loại dung dịch rắn*

a) Dung dịch rắn thế $r_A = r_B$

b) Dung dịch rắn lẫn $r_A << r_B$

c) Dung dịch rắn thiếu do tạo ô trống

1- Dung dịch rắn thế: một phần các nút mạng bị thay thế bởi các phân tử của các cấu tử khác, $B_B + V_A \rightarrow B_A$.

2- Dung dịch rắn lẫn: các cấu tử khác xen lẫn giữa các nút mạng, $(B_B + V_A \rightarrow B_A + V_B)$.

3- Dung dịch rắn thiếu: nút mạng là ô trống, ví dụ với dung dịch rắn AB :$V_A \neq 0$ hoặc $V_B \neq 0$).

1.10.2 Phân biệt dung dịch rắn và hợp chất hóa học

Dung dịch rắn và hợp chất hóa học là hai khái niệm khác nhau. Trong các hợp chất hóa học (dạng tinh thể), các phần tử khác loại (nguyên tử, phân tử hoặc ion) phân bố theo qui luật chặt chẽ. Còn trong dung dịch rắn, các phần tử khác nhau thay thế một cách thống kê, không theo qui luật nhất định và thường không phải trong toàn bộ thể tích chất rắn. Khái niệm về nồng độ dung dịch (với dung dịch lỏng thực) và lượng chất tham gia biến đổi ở pha rắn cũng khác nhau về bản chất. Dung dịch lỏng (hay dung dịch thực) là một hệ đồng nhất cả về thành phần hóa, còn dung dịch rắn là hệ đồng nhất với thành phần biến đổi. Như vậy, nồng độ trong dung dịch lỏng là một hàm trạng thái còn bậc biến đổi (hay lượng chất tham gia phản ứng hoặc tạo dung dịch rắn) không phải hàm trạng thái.

1.10.3 Sự thay thế đồng hình và dung dịch rắn thế

Trong dung dịch rắn thế, các phần tử cấu tạo (phân tử, nguyên tử, ion) khác nhau có khả năng thay thế lẫn nhau trong cấu trúc tinh thể, tạo nên pha đồng nhất với thành phần biến đổi mà không làm thay đổi cấu trúc cơ bản của tinh thể. Sự thế lẫn nhau như vậy được gọi là thay thế đồng hình. Các phần tử có khả năng thế lẫn nhau trong cấu trúc gọi là các phần tử đồng hình. Sự thay thế có thể với lượng bất kỳ (dung dịch rắn hoàn thiện hoặc dung dịch rắn liên tục) hoặc chỉ một phần (dung dịch rắn hạn chế hoặc tạp chất đồng hình).

Điều kiện quan trọng nhất của sự thay thế đồng hình là các phần tử đồng hình có cùng bán kính. Tuy nhiên, yếu tố hình học không phải là duy nhất. Thay thế đồng hình chỉ xảy ra khi có sự đồng nhất hóa học của các phần tử tương tác như: cùng số phối trí, cùng cấu hình electron, bán kính ion tương đương, cùng độ phân cực...

Thường sự chênh lệch bán kính ion không quá 15% thì các ion có khả năng thay thế đồng hình cho nhau. Ví dụ bán kính ion Ca^{2+} và Na^{+} là 0,104*nm* và 0,098*nm*, chúng có khả năng tạo dung dịch rắn liên tục trong tràng thạch canxi và tràng thạch natri. Trong khi đó, bán kính ion K^{+} là 1,33*nm*, do đó K^{+} và Na^{+} chỉ tạo dung dịch rắn ở nhiệt độ cao. Với trường hợp Cu^{+} có bán kính 0,098*nm* bằng bán kính ion Na^{+}, nhưng Cu^{+} và Na^{+} không có khả năng tạo dung dịch rắn do khác nhau về cấu hình vỏ electron (Na^{+} có lớp vỏ electron s^2p^6, còn Cu^{+} là $s^2p^6d^{10}$).

Trong thực tế, rất nhiều trường hợp thay thế nhau của nhóm các ion đồng hóa trị, cũng như khác hóa trị. Ví dụ:

- Mg^{2+} và Fe^{2+} trong nhóm khoáng olivin: $(Mg,Fe)_2[SiO_4]$; hoặc Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+} trong khoáng grannat $R_3^{2+}R_2^{3+}[SiO_4]_3$.

Xét theo bán kính tương đương: bảng 1.5 là dãy các ion (và nguyên tử) có thể thay thế đồng hình lẫn nhau khi có bán kính tương đương.

Bảng 1.5 *Dãy các ion có thể thay thế đồng hình (theo Fresman)*

Li^{+} 0,078 *nm*	Be^{2+} 0,034 *nm*	B^{3+}				
Na^{+} 0,098 *nm*	Mg^{2+} 0,078 *nm*	Al^{3+} 0,057 *nm*	Si^{4+}			
K^{+} 0,133 *nm*	Ca^{2+} 0,106 *nm*	Se^{3+} 0,083 *nm*	Ti^{4+} 0,064 *nm*	V^{5+}		
Rb^{+} 0,149 *nm*	Sr^{2+} 0,127 *nm*	Y 0,196 *nm*	Zr^{4+} 0,087 *nm*	Nb^{5+}	Mo^{6+}	
Cs^{+} 0,165 *nm*	Ba^{2+} 0,143 *nm*	Họ Lantanoit 0,122 -0,099 *nm*	Hf^{4+}	Ta^{5+}	W^{6+}	Re
	Ra^{2+}	Ac^{3+}	Th - U 0,110 *nm*			

Để đảm bảo sự cân bằng điện tích: do sự thay thế các nhóm ion không đồng hóa trị sẽ làm biến đổi điện tích nhóm gốc (Al^{3+} thế cho Si^{4+}), cần sự biến đổi ion khác tạo cặp biến đổi cân bằng điện tích. Thường có những cặp biến đổi như sau:

- Na^+ và Si^{4+} thay cho Ca^{2+} và Al^{3+}
- Ca^{2+} và Al^{3+} thay cho Se^{3+} và Mg^{2+}
- $2Ca^{2+}$ thay cho Na^+ và Se^{3+}
- Li^+ và Al^{3+} thay cho $2Mg^{2+}$; $2Li^+$ và Si^{4+} thay cho $2Fe^{3+}$
- OH^- thay cho F^- ...
- và có thể O^{2-} thay cho F^- và Cl^-;

Sự thay thế đồng hình chính là nguyên lý cơ bản để ổn định khoáng trong công nghệ bằng phương pháp hóa học. (Dùng B_2O_3 để làm bền khoáng β - 2 $CaO.SiO_2$, dùng Fe^{2+} làm bền khoáng α - quắc...).

Khi tạo dung dịch rắn, các tham số mạng tinh thể biến đổi tuyến tính theo thành phần hóa (qui tắc Vegard). Người ta dùng qui tắc này để tính thành phần hóa của dung dịch rắn nhờ phân tích cấu trúc tinh thể (không phân tích hóa học).

Trong vật liệu kim loại, các hợp kim chính là những dạng dung dịch rắn điển hình. Bảng 4 là các cặp kim loại có thể tạo dung dịch rắn thế:

Bảng 1.6 *Các cặp kim loại có thể tạo dung dịch rắn thế*

Ni - Cu	Cu - Au	Pd - Au	Au - Ag
Ni - Au	Cu - Pt	Pd - Ag	Mo - W
Ni - Pt	Cu - Pd	Pd - Pt	
Ni - Pd			

Dung dịch rắn thế có thể là liên tục (khả năng thế lẫn nhau không có giới hạn), hoặc có thể có giới hạn nhất định. Trong trường hợp thế có giới hạn, trong công nghệ luyện kim có thể có trường hợp tiết, nghĩa là trường hợp các nguyên tử không thể hòa tan thoát ra khỏi bề mặt tinh thể dung dịch rắn, tạo tinh thể mới.

1.10.4 Dung dịch rắn có trật tự

Dung dịch rắn có trật tự (hoặc dung dịch rắn dạng siêu cấu trúc) là một trường hợp đặc biệt của dung dịch rắn thế. Trong trường hợp này, các nguyên tử của cấu tử hòa tan có thể thay thế bất cứ vị trí nút mạng nào của dung môi (có thể viết $A_A + B_B = A_B + B_A$). Các loại nguyên tử tham gia tạo dung dịch rắn dạng siêu cấu trúc (hoặc dung dịch rắn có trật tự) thường tuân theo một hệ số tỷ lượng nào đó, tuy nhiên, chúng không phải là những hợp chất hóa học. Ví dụ:

- Cu_3Au (Ni_3Fe, Ni_3Al, Ni_3Cr, Ni_3Pt,Cr_3Al)
- CuAu (FePt, FePd, NiPt, NiMn),
- Cu_2AlMn (Cu_2MnS)...

Các dung dịch rắn có trật tự không tạo thành trực tiếp từ hỗn hợp kim loại nóng chảy, mà tạo thành ở pha rắn trong một khoảng nhiệt độ nhất định. Vì vậy, muốn tạo dung dịch rắn có trật tự, phải nung hợp kim tới một nhiệt độ nhất định. Dung dịch rắn có trật tự khác dung dịch rắn không trật tự ở nhiều tính chất vật lý, ví dụ độ cứng và điện trở Cu_3Au có trật tự nhỏ hơn Cu_3Au không trật tự.

1.10.5 Dung dịch rắn lẫn

Với dung dịch rắn lẫn (hoặc xen kẽ), điều kiện cần là phần tử lẫn vào cấu trúc phải có bán kính đủ nhỏ để có thể xen lẫn vào khoảng trống trong không gian cấu trúc tinh thể của chất nền (hoặc dung môi). Giữa mạng tinh thể nền (dung môi) phải có khoảng trống để nguyên tử lẫn có thể lẫn vào. Theo Hagg, tỷ lệ bán kính để nguyên tử B có khả năng lẫn vào khoảng trống không gian của A là $\frac{r_A}{r_B} \leq 0{,}59$.

Trường hợp dung dịch rắn lẫn, khái niệm chất tan vẫn còn giá trị. Các chất có thể tan lẫn thường là H (0,046 *nm*), N (0,0711 *nm*), C (0,077 *nm*) và B, O lẫn vào carbid, nitrid và borit.

Để cấu trúc sít đặc, nếu các phần tử lẫn vào lỗ trống bát diện, thì tỷ lệ các ion kim loại và phi kim trong MeX là Me : X = 1, còn nếu lẫn vào lỗ trống tứ diện MeX_2 thì tỷ lệ ion là Me : X = 1: 2.

Các loại carbid lẫn điển hình: carbid titan, vanadi, crom, mangan, sắt, coban và nikel.

Các nitrid lẫn điển hình: nitrid titan, zircon, hafa.

Hàm lượng nitơ và cacbon thường nhỏ hơn 1 (trong MeX_{1-x}).

Các loại carbid và nitrid giữ nguyên nhiều tính chất kim loại ban đầu như có ánh kim, không trong suốt, độ dẫn điện cao... So với kim loại ban đầu, chúng làm tăng độ cứng, tăng nhiệt độ nóng chảy. Ví dụ, nhiệt độ nóng chảy của wonfram $T_{nc\,W} = 3400^0C$, trong khi $T_{nc\,HfC} = 3900^0C$, hỗn hợp HfC và TiC có $T_{nc\,HfC+TiC} = 4200^0C$. Các vật liệu này dùng làm vật liệu chịu lửa siêu cao, chi tiết động cơ tên lửa...

Trường hợp chung, *dung dịch rắn không phải hợp chất hóa học nên khi viết công thức hóa học của pha lẫn vào hợp chất không phản ánh hóa trị thực của nó*. Ví dụ, ta viết TiC, ZrC, HfC, TiN, TaN... không có nghĩa đây là các hợp chất hóa học với hệ số tỷ lượng 1:1.

Với những chất có cấu trúc lớp có thể tạo những dung dịch rắn lẫn giữa các lớp cấu trúc. Trong hóa học tinh thể, loại dung dịch rắn kiểu này có tên là cấu trúc xen kẽ. Ví dụ: grafit có cấu trúc lớp thường tạo dung dịch rắn kiểu xen giữa lớp với các kim loại kiềm, flor, một số axít, muối. Đất sét bentonite có khả năng hấp thụ nước và một số chất khác giữa các lớp cấu trúc của khoáng montmorillonite, nhờ đó, người ta dùng bentonit làm sạch xăng và một số sản phẩm dầu mỏ khác.

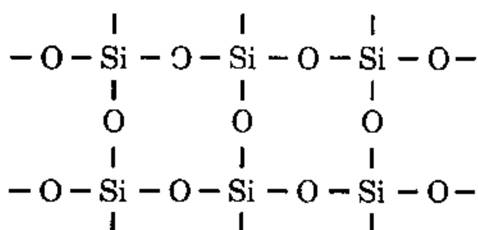
Trong kim loại, các pha xen kẽ với các cấu tử phi kim như cacbon và nitơ có ý nghĩa kỹ thuật quan trọng. Trong thép, thành phần Fe_3C là thành phần chủ yếu, quyết định độ bền của vật liệu. Các hợp kim cứng dùng làm dụng cụ cắt gọt có chứa hàm lượng cao carbid TiC, TaC, WC, MoC, CrC kết tinh kiểu mạng NaCl. Thép

carbid TiC, TaC, WC, MoC,CrC kết tinh kiểu mạng NaCl. Thép thấm nitơ có độ bền cao là nhờ các nitrid của AlN (kiểu mạng tinh thể wurtzit – ZnS), CrN, MoN, TiN và VN (kiểu mạng tinh thể NaCl), MoN (cấu trúc sáu phương sít chặt).

1.11 CẤU TRÚC CÁC HỢP CHẤT SILICÁT VÀ ALUMO-SILICÁT

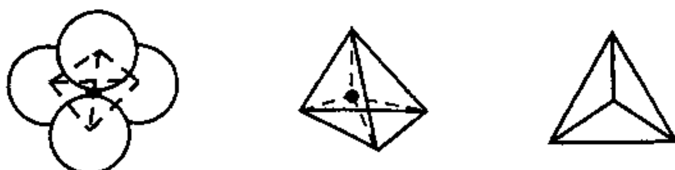
1.11.1 Tứ diện phối trí cơ bản $[SiO_4]^{4-}$

Trong các hợp chất vô cơ các hợp chất silicát đóng vai trò đặc biệt. Nếu với các hợp chất hữu cơ, cacbon có bốn liên kết $-\overset{|}{\underset{|}{C}}-$ có thể liên kết với các nguyên tử khác hoặc các nguyên tử các bon với nhau thành mạch thẳng, mạch vòng, khung cấu trúc không gian... nhờ đó, tạo nên lớp chất hữu cơ vô cùng phong phú; thì với các hợp chất vô cơ, nguyên tố silic có vai trò tương tự. Các nguyên tử silic có bốn liên kết $-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-$ cũng có thể liên kết với các nguyên tố khác, đặc biệt là với oxy hoặc liên kết với nhau tạo nên các hợp chất silicat cấu trúc nhóm, mạch thẳng, mạch vòng, lớp, khung... Trong các hợp chất của silic với oxy, bốn nguyên tử oxy liên kết với một nguyên tử silic tạo nhóm nguyên tử liên kết bền vững SiO_4^{4-}. Do còn liên kết dư chúng có khả năng tạo những liên kết mới, đặc biệt, chúng có thể liên kết với nhau:



Cách biểu diễn này phức tạp mà không thể hiện rõ yếu tố cấu trúc. Về mặt cấu trúc, tỷ lệ bán kính trong liên kết Si – O là 0,29, tương ứng với số phối trí bốn. Bốn anion oxy bao quanh

ta xem chúng như một *tứ diện phối trí*, đơn vị cấu trúc cơ bản của các hợp chất silicát, ký hiệu viết là [$SiO_4]^{4-}$ và ký hiệu như sau (H.1.34):



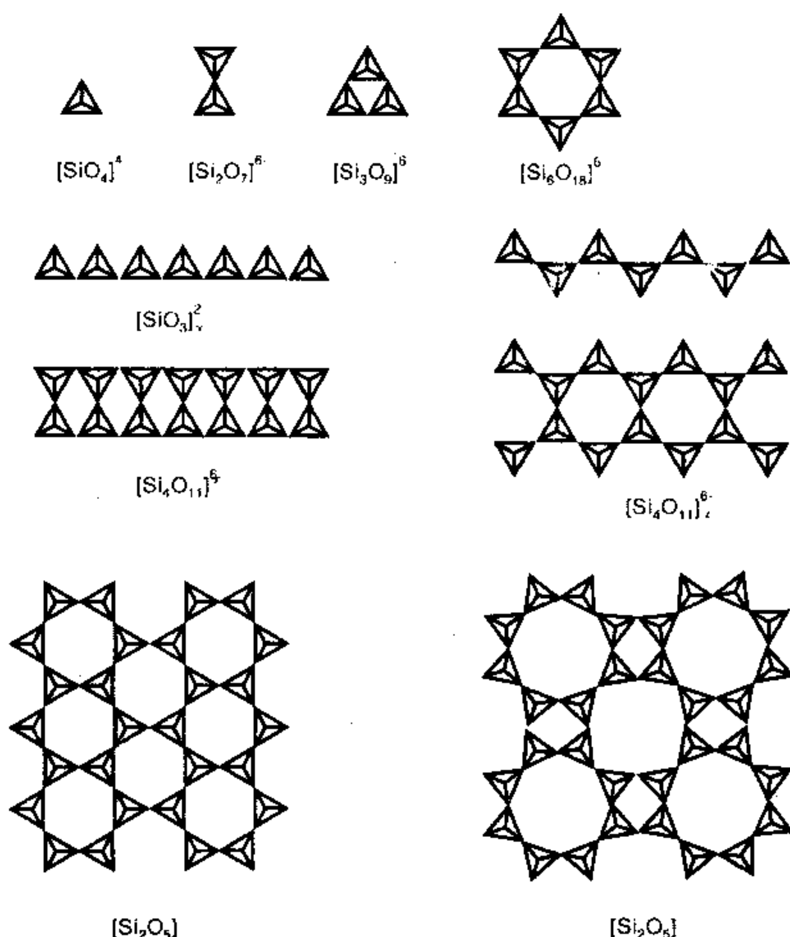
Hình 1.34 *Ký hiệu tứ diện cấu trúc cơ bản* $[SiO_4]^{4-}$ *của các silicát*

Các anion O^{2-} trong tứ diện có thể liên kết trực tiếp với hai cation Si^{4+}: Si – O – Si, ta gọi là các oxy cầu. Cũng có thể O^{2-} chỉ có một liên kết với Si^{4+}, liên kết còn lại liên kết với cation khác, như liên kết Si – O – Na và Si – O – Mg – O – Si. Liên kết của các cation tương đối yếu, do vậy dễ dịch chuyển trong không gian cấu trúc hơn rất nhiều so với các anion. Vì vậy, kiểu liên kết phối trí được dùng rất phổ biến để mô tả cấu trúc.

Các cation khác có thể thay thế Si^{4+} trong cấu trúc. Nếu cation thay thế là Al^{3+}, ta có các hợp chất alumo silicát. Nếu Al^{3+} có trong hợp chất, nhưng không thế Si^{4+} trong cấu trúc, ta gọi là hợp chất silicát alumo. Có thể định nghĩa: ***silicát là các hợp chất trên cơ sở nhóm tứ diện kiểu*** $[SiO_4]^{4-}$ ***liên kết với nhau.***

1.11.2 Sự liên kết tứ diện $[SiO_4]^{4-}$

Tứ diện $[SiO_4]^{4-}$ là đơn vị cấu trúc cơ bản, như viên gạch xây dựng nên toàn bộ mạng lưới cấu trúc không gian của các hợp chất silicát và các alumo silicát. Như trong trò chơi xếp hình của thiên nhiên, tứ diện $[SiO_4]^{4-}$ có thể tồn tại độc lập, hoặc liên kết tạo nhóm hữu hạn, chuỗi, xích vô hạn $[SiO_4]^{4-}_{\infty}$, tạo mặt $[SiO_4]^{4-}_{\overset{3}{\infty}}$ hoặc tạo mạng lưới không gian có trật tự (tinh thể) hoặc không có trật tự (vô định hình). Trong không gian, có thể hình dung các cách sắp xếp tứ diện $[SiO_4]^{4-}$ theo sơ đồ từ đơn giản tới phức tạp (H.1.35).



Hình 1.35 *Một số dạng liên kết của $[SiO_4]_4$.*

Tùy theo cách liên kết của tứ diện $[SiO_4]^{4-}$ trong cấu trúc, có thể phân loại cấu trúc các silicat như sau:

- *$[SiO_4]^{4-}$ tồn tại độc lập:* Cấu trúc *orthosilicat* (còn gọi là cấu trúc nhọn, hay cấu trúc đảo, khung). Các tứ diện $[SiO_4]^{4-}$ tồn tại riêng lẻ (đảo) như trong cấu trúc các khoáng zircon $ZrSiO_4$, forsterit Mg_2SiO_4, olivin $(Mg,Fe)_2SiO_4$, các alumo silicat như kyanite, silimanhite, andaluzite và mulit.

- *$[SiO_4]^{4-}$ liên kết thành những nhóm hữu hạn:* Các tứ diện $[SiO_4]^{4-}$ liên kết với nhau trong cấu trúc tạo nhóm hai $(Si_2O_7)^{6-}$, nhóm ba $(Si_3O_9)^{6-}$ hoặc sáu $(Si_6O_{18})^{12-}$. Ví dụ: thortveitit $Sc_2Si_2O_7$, tricanxi silicat $Ca_3Si_3O_9$, beryl $Be_3Al_2(Si_6O_{18})$.

- *$[SiO_4]^{4-}$ liên kết thành những nhóm vô hạn:* Cấu trúc mạch (chuỗi, xích hoặc *meta-silicat*) gồm các nhóm $[SiO_3]^{2-}_{\infty}$ vô hạn. Ví dụ: nhóm hợp chất họ pyroxen-diopsid $CaMg(SiO_3)_2$, spodument $LiAl(SiO_3)_2$. Do cấu trúc mạch vô hạn các hợp chất họ pyroxel và amfibol có dạng sợi.

- Cấu trúc lớp hoặc tấm: hai nhóm mạch song song xếp lớp tạo mạch amfibol với polyme của các anion $[Si_4O_{11}]^{6-}_{\infty}$, ví dụ như tremolit $Ca_2Mg_5(Si_4O_{11})_2(OH)_2$; hoặc với mạch $[Si_4O_{11}]^{6-}_{\infty}$, ví dụ như narsarsukit $Na_2TiO(Si_4O_{10})$.

- Nếu các tứ diện $[SiO_4]^{4-}$ liên kết ba đỉnh, sẽ hình thành cấu trúc khung không gian vô hạn $[Si_2O_5]^{2-}_{\frac{3}{\infty}}$. Giữa những lớp này có thể là gibbsít $Al(OH)_3$ hoặc brusit $Mg(OH)_2$ theo tỷ lệ 1:1 hoặc 1:2 (cứ một lớp gibbsit hoặc brusit có một hoặc hai lớp silicát), đây là dạng cấu trúc của các khoáng sét.

1.11.3 Các nguyên tắc Paoling về cấu trúc tinh thể

Paoling phát biểu năm nguyên tắc về cấu trúc tinh thể bền vững (có cực tiểu năng lượng) như sau:

1- Mạng tinh thể từ các đa diện phối trí (các oxit và silicat có thể xem như tứ diện $[SiO_4]^{4-}$ và bát diện $[AlO_6]^{9-}$, $[MgO_6]^{10-}$) sắp xếp một cách tuần hoàn trong không gian cấu trúc. Các đa diện này có thể liên kết với nhau qua đỉnh, cạnh hoặc mặt.

2- Đa diện liên kết đỉnh thường bền hơn đa diện có liên kết cạnh và đa diện liên kết bền hơn đa diện liên kết mặt.

3- Mạng lưới cấu trúc phải đảm bảo trung hòa về điện. Nếu coi đường thẳng nối cation với các anion bao quanh gọi là đường liên kết, thì số hóa trị chia cho số đường liên kết gọi là lực liên kết. Cấu trúc mạng lưới sẽ bền nếu lực liên kết của anion bằng hóa trị của nó trong cấu trúc (ví dụ O^{2-} trong cấu trúc Si_2O_7 có lực liên kết bằng hai bằng số hóa trị của nó, liên kết bền).

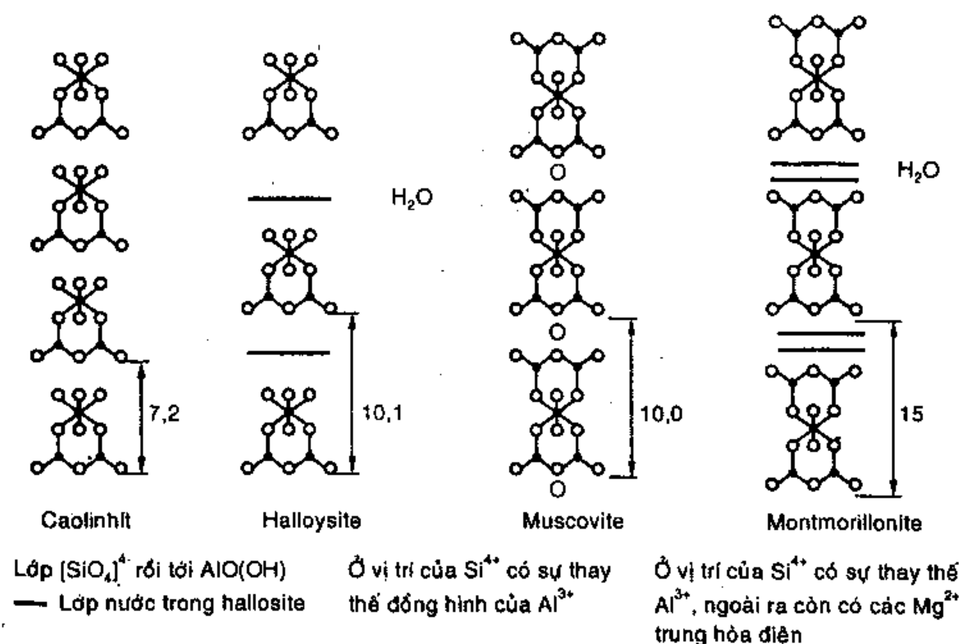
4- Trong tinh thể có nhiều cation, các cation hóa trị cao số phối trí nhỏ không có xu hướng tạo đa diện với các anion dùng chung.

5- Số các kiểu cấu trúc khác nhau trong ô mạng phải là cực tiểu.

1.11.4 Các khoáng đất sét

Đất sét là nguyên liệu quan trọng nhất của công nghệ gốm sứ cổ điển (*keramos* từ gốc tiếng Hy Lạp có nghĩa đen là đất sét). Đất sét hình thành từ hỗn hợp các khoáng có tên chung là các khoáng sét. Đó là những khoáng alumo silicát ngậm nước, cấu trúc lớp, kích thước hạt rất mịn và khi trộn nước có tính dẻo, khi nung kết khối tạo khối rắn.

Trong các khoáng sét, tứ diện $[SiO_4]^{4-}$ liên kết với nhau qua các oxy cầu – O – tạo mạng lưới phẳng vô hạn gồm một hoặc nhiều tầng. Ion oxy còn lại liên kết với nhóm Al-OH, trong đó ion Al^{3+} nằm trong hình phối trí của nhóm OH^- và oxy không tạo cầu (Al^{3+} thường có số phối trí VI). Lớp cấu trúc qua Al^{3+} không bền bằng liên kết các nhóm cơ sở $[SiO_4]^{4-}$. Cấu trúc một số khoáng phổ biến trong đất sét chỉ ra ở hình 1.36:



Hình 1.36 Cấu trúc một số khoáng đất sét

1- Khoáng caolinhít $Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$

Cấu trúc cơ bản là sự tổ hợp của một lớp chuỗi $[Si_2O_5]^{2-}_{\overset{3}{\infty}}$, trong đó các tứ diện $[SiO_4]^{4-}$ liên kết với nhau tạo một lớp silicát cơ sở tương đối bền vững. Còn một đỉnh liên kết với một lớp bát diện alumin $AlO(OH)_2$ thành lớp thứ hai. Các lớp sắp xếp tạo thành phần $Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$, hoặc có thể viết $Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O$.

2- Khoáng halloysite $Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$

Về công thức hóa, hoàn toàn lẫn với caolinhít, vì vậy thường được phân loại theo nhóm caolinhít. Phân biệt rõ nhất với caolinhít bằng đường cong phân tích nhiệt, ảnh kính hiển vi điện tử do kích thước hạt mịn hơn và có tính dẻo do có tạo lớp nước trong cấu trúc.

3- Khoáng montmorillonite: $Al_2(Si_2O_5)_2(OH)_2$

Nếu lớp AlO(OH) sắp xếp giữa hai lớp $[Si_2O_5]^{2-}_{\overset{3}{\infty}}$, sau đó là hai lớp nước, ta có khoáng montmorillonite $Al_2(Si_2O_5)_2(OH)_2$ gồm ba lớp cấu trúc. Sự tồn tại của lớp nước trong cấu trúc làm các hạt sét dễ dàng trượt tương đối mà không phá vỡ cấu trúc cơ bản giải thích cho tính dẻo của khoáng montmorillonite (khoáng caolinhít không có tính chất này).

4- Khoáng muscovite $Al_4K_2(Si_6Al_2)O_{20}(OH)_2$

Với muscovít, sắp xếp trong cấu trúc như hai lớp $[Si_2O_5]^{2-}_{\overset{3}{\infty}}$ quay đầu hướng điện tích dư về phía Al^{3+} không thế Si^{4+} trong cấu trúc, các nhóm OH^- trung hòa phần điện tích dư còn lại. Như vậy, muscovít sẽ gồm ba lớp cấu trúc. Các nhóm này không có điện tích dư. Ở vị trí của Si^{4+} có sự thay thế đồng hình của Al^{3+} tạo phần điện tích còn dư được bù bởi ion K^+. Các nguyên tử K^+ như nằm xen giữa các lớp $[Si_2O_5]^{2-}_{\overset{3}{\infty}}$ nói trên có số phối trí rất cao (12). Với cấu trúc kiểu này, muscovít sẽ không có tính dẻo.

5- Các khoáng sét khác

Trong đất sét có nhiều khoáng khác mà ta gọi chung là các khoáng sét. Có thể chia các khoáng sét thành bốn nhóm chính:

Caolinhít: *caolinhít, dickitenacrite, anauxite, endellite, halloysite, allophane.*

Montmorillonite: *montmorillonite, pyrophyllite, baddelite, saponite, talc.*

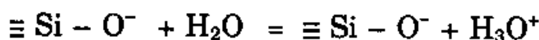
***Muscovite** (mica): muscovite, bravaisite, brommalite, attapulgite.*

***Nhóm alumin**: gibbsite, diaspore.*

Các khoáng sét khác nhau là do sự sắp xếp các lớp cation khác nhau và sự thay thế đồng hình của các ion khác. Sự thế Al^{3+} cho Si^{4+} trong mạng lưới cấu trúc tạo hợp chất alumo silicát với các tứ diện $[AlO_4]^{5-}$ và với sự thừa điện tích âm. Điện tích âm này được trung hòa nhờ các cation khác. Những cation này liên kết kém bền làm đất sét có khả năng trao đổi ion, ví dụ:

Đất sét – $Ca^{2+} + Na_2O.nSiO_2$ (thủy tinh lỏng) = Đất sét – $Na^+ + CaO.nSiO_2$

Khi trao đổi ion, các ion có điện tích lớn nhưng bán kính nhỏ như Mg^{2+} ($R^{IV}_{Mg^{2+}} = 0{,}057\,nm$) và Al^{3+} ($R^{IV}_{Al^{3+}} = 0{,}039\,nm$) tạo lớp hấp phụ mỏng hơn lớp hấp phụ các ion điện tích nhỏ, bán kính lớn như Na^+ ($R^{IV}_{Na^+} = 0{,}098\,nm$). Trong môi trường kiềm, các nhóm OH^- trong cấu trúc có thể bị phân ly, trước hết xảy ra trên bề mặt, làm hạt đất sét tích điện (–). Sự phân ly biểu diễn như sau:



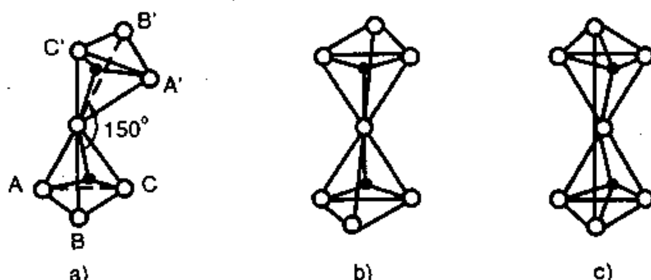
$$\equiv Si - O^- + H_2O = \equiv Si - O^- + H_3O^+$$

Từ phương trình phân ly của đất sét trong nước, ta thấy nồng độ của $[H_3O]^+$ ảnh hưởng tới độ phân ly. Nói đúng hơn, độ pH của môi trường nước ảnh hưởng tới độ phân ly của các khoáng đất sét: khi pH nhỏ (môi trường axít) không xảy ra sự phân ly, khi pH lớn (môi trường kiềm) sự phân ly sẽ xảy ra. Các ion bán kính nhỏ như H_3O^+ dễ hấp phụ lên bề mặt hạt đất sét hơn những ion có bán kính lớn như Na^+.

1.11.5 Silicát cấu trúc khung và zeolíte

1- Silicát cấu trúc khung

Nếu bốn ion oxy đồng thời nằm ở hai tứ diện, ta có cấu trúc khung vô hạn, trong đó, tỷ lệ Si:O = 1:2. Cấu trúc khung là đặc trưng cho các dạng thù hình của oxit silic: quắc, tridimit và cristobalít. Trên hình 1.37: cristobalit có đối xứng gương; tridimít đối xứng mặt, còn quắc có đối xứng qua mặt rồi bị xoắn một góc.



Hình 1.37 *Các silicát cấu trúc khung*

a) α - quắc; b) α - cristobalít; c) α - tridimít

Trong đơn tinh thể tinh khiết không có tạp chất, tâm tứ diện là Si^{4+}.

Trong các hợp chất alumo silicát, Al^{3+} sẽ thế một phần Si^{4+} trong cấu trúc gây sự chênh lệch điện tích: $[Al_xSi_{n-x}O_{2n}]^{x-}$. Phần điện tích dư −x dễ dàng tạo liên kết với các cation, trước hết là các cation điện tích nhỏ, bán kính lớn như K^+, Na^+, Ca^{2+}, Ba^{2+}, sau đó tới các ion hóa trị cao bán kính nhỏ như Fe^{2+}, Mg^{2+}. Trong nhiều trường hợp, các anion như F^-, Cl^-, OH^-, CO_3^{2-}, SO_4^{2-} hoặc các phân tử nước tham gia liên kết.

Tràng thạch (*felspar*) là hợp chất silicát có cấu trúc khung có nhiều ứng dụng trong thực tế. Trong cấu trúc nhóm khoáng felspar, Al^{3+} thế Si^{4+} trong khung cấu trúc. Để đảm bảo cân bằng tĩnh điện, phần điện tích còn thiếu sẽ được bù đắp bởi các ion Ca^{2+} hoặc Na^+ (do bán kính ion xấp xỉ nhau, $r_{Na^+} = 0{,}098\,nm, r_{Ca^{2+}} = 0{,}108\,nm$). Có thể nhóm (Na^+ + Si^{4+}) thay thế nhóm (Ca^{2+}+ Al^{3+}). Tỷ lệ các ion trong cấu

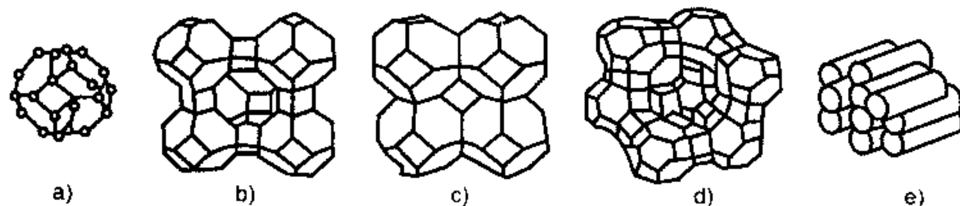
trúc tạo nên dãy dung dịch rắn liên tục $Na[AlSi_3O_8]$–$Ca[Al_2Si_2O_8]$. Các khoáng chính của tràng thạch như orthoclaz ($K[AlSi_3O_8]^3_\infty$), albit ($Na[AlSi_3O_8]^3_\infty$), anortit ($Ca[Al_2Si_3O_8]^3_\infty$), nefelin ($K[AlSi_3O_8]^3_\infty$) trong thực tế là các khoáng cộng sinh, không tồn tại riêng lẻ.

2- Zeolite

Công thức chung của các zeolite là $Me^{+n}_{x/n}(AlO_2)_y.z(H_2O)$. Cấu trúc của zeolit xuất phát từ các tứ diện $[SiO_4]^{4-}$ với tất cả bốn đỉnh liên kết với $x/(x+y)$ vị trí Si^{4+} bị các ion Al^{3+} thế chỗ. Cứ mỗi Al^{3+} thế chỗ dư một liên kết âm và phần điện tích dư này được bù bởi các ion kim loại Me với hóa trị n^+ ở các vị trí lỗ trống trong mạng lưới cấu trúc. Ngoài ra, một phần lỗ trống được lấp đầy bởi các phân tử nước.

Trong khung cấu trúc các zeolíte β các tứ diện $[SiO_4]^{4-}$ và $[AlO_4]^{5-}$ liên kết tạo cấu trúc lập phương bát diện như một cấu trúc khung cơ bản. Các khung cơ bản này lại liên kết từng nhóm gồm nhiều khung (4-, 5-, 6-, 8-10-, 12- khung). Các sabazít $(Ca,Na_2)[Al_2Si_4O_{12}].6H_2O$ có mạng cấu trúc là những vòng lục giác hai tầng với các tứ giác và bát giác bao quanh.

Nhờ những lỗ trống với kích thước khác nhau trong cấu trúc, zeolít có khả năng hấp thụ hoặc hấp phụ những phân tử khác. Khả năng hấp phụ của zeolíte lớn hơn nhiều những chất hấp phụ thông thường như silicagel, than hoạt tính. Vì vậy zeolít có ứng dụng lớn trong công nghệ dầu khí, dược, phân bón... đặc biệt trong lĩnh vực vật liệu xúc tác.



***Hình 1.38** Một số kiểu liên kết khung zeolite β (a,b,c,d) và zeolite ống (e)*

Đất sét chống (*pillared clay*): một dạng zeolite đặc biệt với kích thước lỗ có thể kiểm soát, loại sản phẩm được chú ý nhiều trong những năm gần đây. Đây là loại khoáng tự nhiên hoặc nhân tạo có cấu trúc không gian từ những khoáng sét cấu trúc lớp, sản phẩm của việc đưa những cation polyme vô cơ điện tích dương lớn vào đất bentonite (hàm lượng montmorillonite rất cao) tạo điện tích lớp nhỏ, nhờ vậy giữa các ống cấu trúc đất sét có lỗ xốp rất đều với kích thước lớn hơn trong zeolite thông thường. Điển hình là lỗ xốp của ion nhôm trong cấu trúc hợp chất $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ có kích thước lỗ giữa ống 10 – 22 *nm* (còn gọi là đất sét ống Al_{13}).

Cấu trúc ống còn thấy với các kim loại như crôm (Cr), titan (Ti), zircon (Zr), những xúc tác được ứng dụng nhiều trong phản ứng cracking dầu mỏ.

1.11.6 Giải thích một số tính chất vật lý và cơ học theo quan điểm cấu trúc tinh thể

Các tính chất của tinh thể như chiết suất, độ cứng, bền nén (modul đàn hồi E, modul trượt G), hệ số giãn nở nhiệt... là dị hướng, nghĩa là có trị số khác nhau theo những theo phương khác nhau. Điều này có thể giải thích theo cấu trúc không gian của tinh thể. Một số tính chất vô hướng (không phụ thuộc phương) như khối lượng riêng, nhiệt dung, hệ số nén ép đẳng nhiệt, nhiệt độ chuyển pha ... Với các chất đa tinh thể, do sắp xếp hỗn độn các khối tinh thể nên thể hiện tính đẳng hướng ở mức vĩ mô.

1- Khối lượng riêng (ρ)

Khối lượng riêng của tinh thể là đại lượng được đo bằng tổng khối lượng (*kg*) của các phần tử cấu tạo (phân tử, nguyên tử, ion, electron) trên một đơn vị thể tích (m^3).

Khối lượng các phần tử cấu trúc và kiểu sắp xếp trong cấu trúc tinh thể là những yếu tố quyết định khối lượng riêng của tinh thể. Ví dụ nhóm các muối sunphát $CaSO_4$, $SrSO_4$, $BaSO_4$, $PbSO_4$

được coi là cùng kiểu cấu trúc, loại cation nào có nguyên tử lượng cao hơn sẽ có khối lượng riêng lớn hơn (bảng 1.6).

Bảng 1.6 *Khối lượng riêng và nguyên tử lượng một số muối sunphát*

Tinh thể	Khối lượng riêng (kg/m^3)	Nguyên tử lượng cation
$CaSO_4$	2980	40,08
Sr SO_4	3970	87,63
Ba SO_4	4500	137
$PbSO_4$	6380	207,21

Trường hợp ngoại lệ: khối lượng riêng của NaCl là $2170 kg/m^3$ và của KCl là $1980 kg/m^3$. Lẽ ra, khối lượng riêng của KCl phải cao hơn khối lượng riêng của NaCl vì khối lượng cation Na^+ là 23, của K^+ là 39. Điều này được giải thích do hệ số lấp đầy không gian cấu trúc f của chúng khác nhau. Với Na^+, f_{Na} = 64%, còn với K^+, f_K = 56%.

Sự tăng hóa trị của anion và giảm hóa trị cation trong cấu trúc dẫn tới việc tăng số cation so với số anion và do đó, tăng khối lượng riêng. Ví dụ $\rho_{MgO} = 3650 kg/m^3$, $\rho_{MgF_2} = 3170 kg/m^3$. Cả MgO và MgF_2 có cấu trúc tương tự nhau, bán kính anion O^{2-} và F^- khác nhau không đáng kể : $R_{O^{2-}} = 0{,}132 nm$; $R_{F^-} = 0{,}133 nm$. Nguyên tử lượng flor là 19 và oxy là 16. Như vậy điểm khác biệt lớn nhất của hai hợp chất này là hóa trị của anion (-2 so với –1). Trong cấu trúc MgO, các ion Mg^{2+} chiếm tất cả các vị trí lỗ trống bát diện, trong khi trong cấu trúc MgF_2, Mg^{2+} chỉ chiếm một nửa tổng số lỗ trống bát diện.

Khi số phối trí cation n_K tăng, khối lượng riêng tăng. Ví dụ $\rho_{AgBr} = 5900 kg/m^3$ và $\rho_{AgI} = 5600 kg/m^3$. Do nguyên tử lượng I cao hơn Br (126,92 so với 79,92), lẽ ra khối lượng riêng AgBr phải nhỏ hơn khối lượng riêng AgI. Điều này được giải thích do số phối trí của Ag trong AgBr là 8 (bát diện), còn số phối trí của Ag trong AgI là 6 (tứ diện).

Với những chất nhóm silicát, khối lượng riêng của nhóm chất cấu trúc khung do sít chặt hơn nên có khối lượng riêng cao hơn nhóm cấu trúc dạng khác. Những chất có cấu trúc khung thường có khối lượng riêng cao.

2- Độ cứng

Độ cứng của tinh thể là khả năng chống lại tác dụng cơ học (ấn lún, mài xiết) của tinh thể. Độ cứng của tinh thể phụ thuộc nhiều vào thành phần hóa và cấu trúc của tinh thể.

Trong thực tế, thường dùng thang Mohs đánh giá độ cứng. Độ cứng theo Mohs là sự so sánh trực tiếp tác dụng cơ học mài giữa các khoáng, khoáng có độ cứng cao hơn sẽ bị lực cơ học tác dụng ít hơn. Kim cương có độ cứng cao nhất (10), tiếp đó là α-Al_2O_3 (9), spinel $Al_2O_3.MgO$ (8)... hoạt thạch (1). Khi dùng khoáng có độ cứng cao hơn vạch lên các khoáng có độ cứng thấp hơn, khoáng có độ cứng thấp bị biến dạng nhiều hơn (vết mòn xước, thậm chí bị cắt đứt).

Với cùng một chất nhưng ở dạng thù hình khác nhau, dạng thù hình có số phối trí cao sẽ có độ cứng cao. Với các chất khác nhau nhưng khoảng cách giữa các nguyên tử trong cấu trúc xấp xỉ nhau, hóa trị cation tương đương, chất nào có số phối trí cation lớn hơn sẽ có độ cứng lớn hơn. Ví dụ AgCl và AgI: khoảng cách giữa các nguyên tử trong cấu trúc xấp xỉ nhau (0,281nm), độ cứng của AgCl (2,5 theo thang Mohs) cao hơn độ cứng của AgI (1,5 theo Mohs) vì AgCl có số phối trí 6 còn AgI có số phối trí 1,5.

Do ảnh hưởng các yếu tố cấu trúc, độ cứng có tính dị hướng. Với cùng một tinh thể, hướng có độ cứng cao nhất tương ứng với mặt mạng có mật độ hạt (nguyên tử, ion) cao. Nhờ vậy, có thể dùng bột kim cương mài bóng khối đá kim cương.

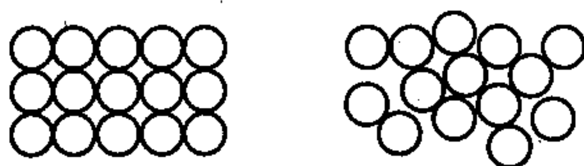
Với nhóm vật liệu silicát, các chất cấu trúc khung có độ cứng cao hơn những chất có cấu trúc băng xích, cấu trúc lớp. Các chất ở trạng thái tinh thể có độ cứng cao hơn độ cứng cấu trúc pha thủy tinh tương ứng.

Chương 2

CÁC CHẤT RẮN Ở TRẠNG THÁI THỦY TINH

2.1 KHÁI NIỆM CHẤT RẮN Ở TRẠNG THÁI VÔ ĐỊNH HÌNH

Trong tự nhiên, vật chất có thể tồn tại ở dạng rắn, lỏng hoặc khí. Xét về lực liên kết, các phần tử khí liên kết với nhau là yếu nhất, chúng có thể chuyển động tương đối tự do trong không gian bình chứa và không có hình dạng xác định. Các khí có thể ở trạng thái bình thường hoặc trạng thái ion hóa mức cao (*plazma*). Hiện nay, nhiều quan điểm coi plazma là trạng thái tồn tại thứ tư của vật chất.



Hình 2.1 *Sắp xếp các phần tử pha tinh thể và thủy tinh tương ứng*

Các phần tử cấu tạo nên chất lỏng liên kết với nhau chặt chẽ hơn các phần tử trong chất khí. Chất lỏng dễ biến dạng theo hình dạng bình chứa, tuy nhiên chúng đã có bề mặt phân chia rõ ràng. Chất lỏng cũng có thể ở trạng thái kết tinh (các tinh thể lỏng).

Các phần tử cấu tạo nên chất rắn có liên kết chặt chẽ với nhau nên chúng có hình dạng xác định. Đây là tính chất quan trọng để chất rắn trở thành đối tượng chính của công nghệ vật liệu. Các chất rắn có thể tồn tại ở trạng thái tinh thể hoặc vô định hình (gỗ, nhựa, thủy tinh...). Các chất rắn tinh thể là những chất mà các phần tử cấu tạo (nguyên tử, ion hoặc phân tử) phân bố trong không gian cấu trúc theo quy luật đối xứng, tuần hoàn; còn các phần tử cấu tạo các chất rắn vô định hình sắp xếp hỗn độn, không theo trật tự.

Trạng thái vô định hình được coi như trạng thái trung gian giữa chất rắn và chất lỏng. Tương tự như chất rắn, một số chất ở trạng thái vô định hình có tính chất không biến đổi hình dạng theo bình chứa, những tính chất vật lý như độ cứng, tính đàn hồi, trong suốt... Các tính chất như độ đồng nhất, bất đối xứng... lại tương tự như chất lỏng. Rất khó phân biệt rạch ròi chất rắn và chất lỏng. Chúng ta chấp nhận phân biệt bằng khái niệm về độ nhớt. Theo đó, chất rắn là những chất có độ nhớt từ 10^{12} Pa.s trở lên, còn các chất lỏng có độ nhớt nhỏ hơn 10^{12} Pa.s.

2.2 ĐỊNH NGHĨA TRẠNG THÁI THỦY TINH

Từ pha lỏng, khi hạ nhiệt độ xuống thấp tới giới hạn nào đó sẽ có hiện tượng chuyển pha: *lỏng → rắn*. Tùy thuộc điều kiện làm nguội, chất rắn có thể kết tinh hoặc không kết tinh. Làm nguội với tốc độ chậm pha rắn kết tinh; làm nguội nhanh, pha rắn không kết tinh, tạo pha vô định hình.

Định nghĩa thủy tinh phổ biến nhất hiện nay như sau:

"Thủy tinh là chất vô cơ nóng chảy bị làm quá lạnh về trạng thái rắn mà không kết tinh".

Trạng thái quá lạnh là trạng thái hệ chất vô cơ nóng chảy ở nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ kết tinh (T_{kt}). Hệ có thể nhanh chóng trở lại trạng thái cân bằng, bền vững nhiệt động, nghĩa là kết tinh ở nhiệt độ T_{kt}.; cũng có thể nhiệt độ hệ tiếp tục giảm, hệ ở trạng thái đóng rắn mà không kết tinh. Ta nói hệ ở trạng thái thủy tinh. Thủy tinh là trạng thái rắn không bền nhiệt động, nghĩa là với quá trình biến đổi: *Thủy tinh → Tinh thể*

Ta có: $\Delta G = G_{tinh\ thể} - G_{thủy tinh} < 0$ (quá trình tự xảy ra).

2.3 CÁC GIẢ THIẾT VỀ CẤU TRÚC THỦY TINH

2.3.1 Giả thuyết về cấu trúc vi tinh (Lebedep A.A.)

Thủy tinh silicat là tập hợp các vi tinh thể, chủ yếu là vi tinh thể thạch anh. Giả thiết được xuất phát từ những biến đổi đột ngột chiết suất của thủy tinh thạch anh trong khoảng nhiệt

độ 520 ÷ 600^{0}C, tương ứng với những biến đổi thù hình pha tinh thể β - *quắc* $\xleftrightarrow{573^0C}$ α - *quắc*.

Cũng trên cơ sở logic này, người ta cho rằng thủy tinh có trật tự gần (miền trật tự ổn định là rất nhỏ so với toàn mạng), thậm chí các công cụ đo như tia Rơnghen, nơtron cũng không xác định rõ miền trật tự này. Phần cấu trúc vi tinh thể của thủy tinh silicat không quá 10÷15% thể tích, kích thước các vi tinh thể khoảng 1,2 ÷1,5*nm*. Như vậy, thủy tinh không đồng nhất vi mô.

Hiện nay, với công nghệ nano, và những công cụ vật lý hiện đại đã thấy rõ sự tồn tại các vi tinh thể hoàn chỉnh có kích thước nm trong nền vô định hình. Trong nhiều vật liệu, những vi tinh thể cỡ *nm* này đem lại những tính chất ưu việt hoàn toàn khác lạ.

2.3.2 Giả thuyết về cấu trúc polyme của thủy tinh

Theo thuyết này, thủy tinh có cấu trúc như mạch polyme với khung tuyến tính hoặc không gian. Ta nói thủy tinh là polyme vô cơ.

Khi tạo mạch polyme, các chất tạo mạch (hay khung cấu trúc) như SiO_2, P_2O_5, SeO_2, GeO_2... là những chất nhận oxy, còn các ion không tạo mạch (gọi là các ion biến tính) dạng Me_2O, MeO... là những chất cho oxy. Chúng tồn tại trong khung thủy tinh ở dạng ion Me^+, Me^{2+}... liên kết với hóa trị dư của O^{2-} ở các đa diện phối trí để đảm bảo cân bằng tĩnh điện cho khung cấu trúc. Tính chất của thủy tinh được chia làm hai nhóm: nhóm tính chất phụ thuộc mạch polyme và nhóm phụ thuộc các ion biến tính.

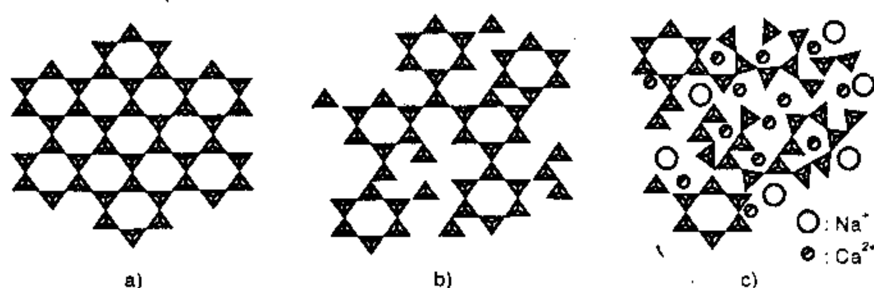
Tương tự các polyme (những hợp chất cao phân tử, chiều dài lớn hơn chiều rộng rất nhiều hoặc có cấu trúc vòng, xích trong không gian), thủy tinh có những tính chất phụ thuộc khung cấu trúc như độ dài và độ bền vững của cấu trúc sợi, tính lưỡng chiết, không có điểm nóng chảy cố định mà có khoảng biến mềm khi chuyển trạng thái rắn - lỏng, khi chảy tạo hỗn hợp lỏng có độ nhớt cao... Mặt khác, nhóm tính chất thứ hai phụ thuộc các ion biến

tính (không tạo khung). Do liên kết với khung yếu hơn nên những ion biến tính có độ linh động cao hơn so với các ion tạo khung thủy tinh, chúng ảnh hưởng nhạy hơn tới tính dẫn điện, độ bền hóa và độ bền cơ...

2.3.3 Giả thiết Zachariasen W.H

Theo Zachariasen, thủy tinh cũng có cấu trúc mạng lưới không gian như tinh thể, nhưng mạng lưới thủy tinh không có tính đối xứng, tuần hoàn như mạng lưới tinh thể tương ứng. Nội năng thủy tinh lớn hơn nội năng tinh thể tương ứng một chút. Như vậy, quá trình biến đổi *thủy tinh → tinh thể* tự xay ra $(\Delta G = G_{tinh\,thể} - G_{thủy\,tinh} < 0)$.

Mô hình giải thích cấu trúc các silicat ở trạng thái tinh thể và trạng thái thủy tinh, theo Zachariasen, có thể tham khảo trong hình 2.2. Theo sơ đồ này, trong mạng lưới thủy tinh, các ion tạo thủy tinh nằm ở tâm tứ diện phối trí, còn cation biến tính (không tạo mạng thủy tinh) phân bố một cách thống kê giữa những lỗ rỗng của các đa diện phối trí.



Hình 2.2 *Mô hình SiO_2 dạng tinh thể, thủy tinh và thủy tinh SiO_2-CaO-Na_2O*

a) Tinh thể SiO_2; b) Thủy tinh SiO_2; c) Thủy tinh $SiO_2 - CaO - Na_2O$

Khả năng tạo thủy tinh của các chất phụ thuộc khả năng tạo mạng lưới thủy tinh của chúng. Với các thủy tinh oxit, trên cơ sở hóa học tinh thể, người ta xác định khả năng tạo thủy tinh dựa vào kích thước ion và số phối trí của các ion.

Theo thuyết Zachariasen, xét theo khả năng tạo thủy tinh, có thể chia các cation thành ba nhóm:

- Nhóm các cation tạo thủy tinh: Si^{4+}, B^{3+}, P^{5+}...

- Nhóm các cation không tạo mạng (biến tính): Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^{+}, K^{+}...

- Nhóm các cation trung gian, có thể tạo thủy tinh hoặc biến tính tùy điều kiện cụ thể (thành phần hóa, loại thủy tinh cơ sở...): Al^{3+}, Ti^{4+}, Pb^{2+}....

1- Khả năng tạo thủy tinh của các đơn oxit

Các đơn oxit Me_2O_3, MeO_2 và Me_2O_5 sẽ tạo thủy tinh khi Me có số phối trí là 3 hoặc 4. Từ các khái niệm hóa tinh thể, ta biết:

- Số phối trí 3 sẽ thỏa mãn khi tỷ số bán kính:

$$0{,}155 < R_{cation} : R_{anion} < 0{,}225$$

- Số phối trí 4 sẽ thỏa mãn khi tỷ số bán kính:

$$0{,}225 < R_{cation} : R_{anion} < 0{,}414$$

Trong thủy tinh oxit, nếu coi bán kính anion $R_{O^{-2}}$ là không đổi, $R_{O^{-2}} = 0{,}132nm$, thì các cation tạo thủy tinh có bán kính $R_{cation} \le 0{,}55\ nm$. Trong thực tế, nhiều loại thủy tinh đơn oxit tồn tại, mặc dù $R_{cation} > 0{,}55\ nm$. Ví dụ như: V^{5+}, Te^{4+},Al^{3+}, Mn^{6+}, Cr^{6+}, Mn^{4+}, Te^{6+}, Fe^{3+}, Ga^{3+}, Mo^{6+}, Sb^{5+}, Co^{3+}, W^{6+}, Ti^{4+}, Ta^{5+}, Nb^{5+}. Như vậy, bán kính ion không phải là tiêu chuẩn duy nhất đánh giá khả năng tạo thủy tinh. Trong những trường hợp kể trên, độ bền liên kết giữa các cation trong hợp chất với oxy (các oxit) đóng vai trò quan trọng. Độ bền liên kết các oxit càng lớn, khả năng tạo thủy tinh càng cao.

2- Khả năng tạo thủy tinh thành phần phức tạp Me_BMe_AO

Với các thủy tinh thành phần phức tạp Me_BMe_AO, trong đó chỉ Me_A là oxit tạo thủy tinh, còn Me_B biến tính. Theo Zachariaesen, các ion biến tính sẽ nằm trong các lỗ trống không gian của các đa diện do $[Me_AO]$ tạo thành. Để mạng lưới bền vững, Me_B phải có kích

thước lớn và điện tích nhỏ. Các thông số về hóa trị, số phối trí, độ bền liên kết các cation trong hợp chất kiểu Me_BMe_AO có thể tham khảo trong bảng 2.1.

Bảng 2.1 *Lực liên kết, hóa trị, số phối trí của các cation trong oxit* Me_BMe_AO *và khả năng tạo thủy tinh*

Nhóm ion tạo thủy tinh

Me_BMe_AO	Hóa trị	Số phối trí	Độ bền liên kết cation (kcal)
B	3	3	119
Si	4	4	106
Ge	4	4	108
Al	3	4	101 ÷ 79
B	3	4	89
P	5	4	111 ÷ 88
V	5	4	112 ÷ 90
As	5	4	87 ÷ 70
Sb	5	4	85 ÷ 68
Zr	4	6	81

Nhóm ion biến tính

Me_BMe_AO	Hóa trị	Số phối trí	Độ bền liên kết cation (kcal)
Sc	3	6	60
La	3	7	58
I	3	8	50
Sn	4	6	46
Ga	3	6	45
In	3	6	43
Th	4	12	43
Pb	2	6	39
Mg	2	6	37
Li	1	4	36
Zn	2	4	36
Ba	2	8	33
Ca	2	8	32
Sr	2	8	32
Cd	2	4	30
Na	1	6	20
Cd	2	6	20
K	1	9	13
Rb	1	10	12

Nhóm ion trung gian

Me_BMe_AO	Hóa trị	Số phối trí	Độ bền liên kết cation (kcal)
Ti	4	6	73
Zn	2	2	72
Pb	2	2	73
Al	3	6	53 ÷ 67
Th	4	8	64
Be	2	4	63
Zr	4	8	61
Ca	2	2	60

2.3.4 Các thuyết giải thích khả năng tạo thủy tinh khác

Nói chung, các thuyết về cấu trúc đều xem thủy tinh như pha trung gian khi chuyển trạng thái lỏng - rắn, khi các phần tử cấu trúc chưa kịp chuyển về vị trí nút mạng tinh thể. Các lý thuyết khác nhau phụ thuộc các phương pháp vật lý khác nhau dùng nghiên cứu pha thủy tinh và luôn có sự bổ sung lẫn nhau nhằm hoàn thiện những quan điểm về cấu trúc và khả năng tạo thủy tinh, cũng như giải thích các tính chất của nó.

Stanworth J.E: khả năng tạo thủy tinh giữa hai nguyên tử A và B được đánh giá theo hiệu số độ âm điện giữa chúng. Giá trị $|\chi_A - \chi_B|$ càng nhỏ, phần liên kết ion càng kém, phần liên kết cộng hóa trị càng tăng, càng dễ tạo thủy tinh.

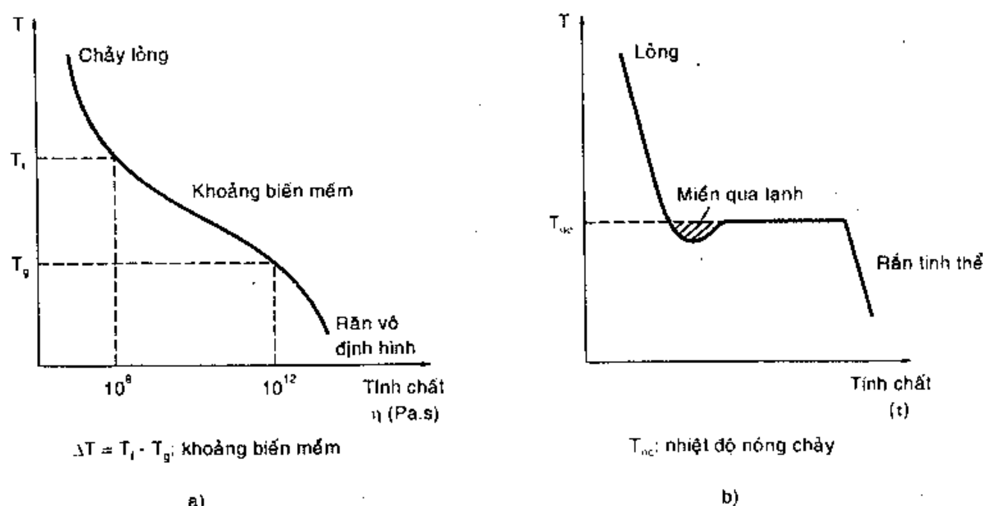
Sun K.H: lực liên kết giữa các nguyên tử A càng bền, quá trình sắp xếp trật tự càng khó và do đó, càng dễ tạo thủy tinh.

Rawson H. đánh giá theo cân bằng đường pha lỏng của hai cấu tử A và B. Miền dễ tạo thủy tinh tương ứng với miền nhiệt độ nóng chảy giảm. Như vậy, điểm có thành phần càng gần điểm eutécti, càng dễ tạo thủy tinh.

Wert và Mabro: đánh giá theo khả năng tạo cấu trúc polyme từ pha lỏng. Những chất lỏng dễ tạo mạch polyme (những chất lỏng có độ nhớt cao) dễ tạo thủy tinh khi đóng rắn.

2.4 GIẢI THÍCH MỘT SỐ TÍNH CHẤT THEO CẤU TRÚC CỦA THỦY TINH

Do sự mất trật tự trong cấu trúc, các phần tử cấu tạo không ở dạng sắp xếp sít chặt, mật độ pha thủy tinh luôn có trị số nhỏ hơn pha tinh thể tương ứng. Ví dụ: mật độ thủy tinh quắc trong khoảng $2100 \div 2200 kg/m^3$, luôn nhỏ hơn mật độ pha tinh thể tương ứng như β-quắc ($2650 kg/m^3$). Đây cũng là lý do trong kỹ thuật ceramic, người ta hay dùng danh từ "mật độ" để đánh giá mức tập trung vật chất trong một đơn vị thể tích với những vật liệu chứa pha thủy tinh. Trong khi với một đơn chất dạng tinh thể cùng khái niệm đó thuật ngữ thường dùng là khối lượng riêng. Khối lượng riêng là một thông số vật lý của mỗi chất ở trạng thái tinh thể, còn mật độ như thông số kỹ thuật, phụ thuộc vào điều kiện sản xuất vật liệu.



***Hình 2.3** Sự phụ thuộc nhiệt độ - tính chất*

a) Chất có câu trúc thủy tinh; b) Chất có câu trúc tinh thể

Khi chuyển từ trạng thái rắn sang trạng thái lỏng (và ngược lại), các chất cấu trúc tinh thể biến đổi tính chất đột ngột khi chuyển qua nhiệt độ nóng chảy. Nhiệt độ nóng chảy là cố định với mỗi chất, tương ứng với năng lượng nhiệt dùng để phá hủy cấu trúc mạng lưới tinh thể.

Tính chất của thủy tinh biến đổi dần theo nhiệt độ, không đột ngột chuyển trạng thái. Khoảng biến đổi dần tính chất từ trạng

thái rắn sang trạng thái lỏng gọi là khoảng biến mềm. Đây là dấu hiệu nhiệt vật lý quan trọng nhất nhận biết trạng thái thủy tinh. Điều này do năng lượng mạng lưới thủy tinh không xác định, các ô mạng bị phá hủy dần, hoặc do mạch polyme vô cơ bị đứt dần. Đây cũng là khoảng nhiệt độ tạo hình các sản phẩm thủy tinh.

Do nội năng cao hơn, hoạt tính pha thủy tinh cao hơn hoạt tính pha tinh thể tương ứng. Có thể giải thích do cấu trúc mất trật tự tạo nhiều lỗ trống, các tác nhân hóa học sẽ dễ thâm nhập và tạo liên kết tại những vị trí này. Với thủy tinh nhiều thành phần, hoạt tính của thủy tinh (khả năng trao đổi ion, độ bền hóa...) trước hết phụ thuộc các ion biến tính vì các ion này không tạo liên kết bền, có độ linh động rất cao. Những tính chất của thủy tinh, vì vậy, thường chia làm hai: nhóm tính chất phụ thuộc các ion tạo mạng lưới và nhóm tính chất phụ thuộc các ion biến tính. Các ion tạo mạng lưới liên kết với oxy tương đối bền vững khó tham gia phản ứng hóa học. Các thủy tinh silicát có miền cấm lớn (tới 10eV), thường là chất cách điện. Các ion biến tính trong những điều kiện nhất định có thể tách khỏi mạng lưới thủy tinh, tạo tính dẫn ion. Tương tự tinh thể, cấu trúc thủy tinh có độ sít chặt cao nên rất cứng. Do mạng lưới không trật tự, thủy tinh không lệch mạng, không có biến dạng dẻo, chúng rất giòn, khó gia công nguội.

2.5 SỰ KẾT TINH TỪ PHA LỎNG NÓNG CHẢY VÀ TỪ PHA THỦY TINH

Pha thủy tinh không bền vững nhiệt động, có khả năng tự chuyển thành pha tinh thể. Khả năng kết tinh của thủy tinh phụ thuộc tốc độ tạo mầm tinh thể I và tốc độ phát triển tinh thể u trong pha lỏng với độ nhớt cao. Tuy nhiên, có thể có hai dạng chuyển pha kết tinh:

- Từ khối nóng chảy quá bão hòa,
- Từ dung dịch quá lạnh (thủy tinh ở trạng thái rắn).

Bản chất quá trình kết tinh không khác nhau nhiều, nhưng quá trình công nghệ là khác nhau.

Về mặt công nghệ, quá trình thứ nhất liên quan tới chế độ làm nguội khối thủy tinh nóng chảy, còn với quá trình thứ hai,

phải nâng nhiệt độ khối thủy tinh rắn lên tới nhiệt độ cần thiết, lưu nhiệt rồi làm nguội.

2.5.1 Kết tinh từ pha lỏng nóng chảy

Khi nhiệt độ giảm, độ nhớt tăng dần, tới giới hạn nào đó, có thể xảy ra sự kết tinh từ pha lỏng nóng chảy. Biến đổi năng lượng Gibbs trong quá trình kết tinh gồm hai thành phần:

- Tạo pha mới: $4\pi r^2\gamma$
- Phát triển pha mới với thể tích tăng: $\frac{4}{3}\pi.r^3\Delta G_V$

Biến đổi năng lượng tự do Gibbs mô tả bởi phương trình:

$$\Delta G = 4\pi r^2\gamma + \frac{4}{3}\pi.r^3\Delta G_V$$

r - bán kính hạt (cm hoặc μm); γ - năng lượng bề mặt (J/cm^2)

ΔG_V - biến đổi năng lượng trên một đơn vị thể tích pha rắn (J/cm^3).

Hai quá trình trái ngược nhau. Năng lượng bề mặt phải lớn để hạt bền, nhưng để phát triển, cần phá vỡ bề mặt cũ, tạo bề mặt mới. Năng lượng tạo bề mặt mới và phát triển pha mới cân bằng khi hạt đạt tới kích thước, mà ta gọi là kích thước chuẩn r^*.

Để xác định r^*, giải phương trình:

$$\frac{d\Delta G}{dr} = 8\pi\gamma.r + 4\pi.\Delta G_V.r^2 = 0$$

Đây là phương trình bậc hai, có hai nghiệm.

a- Nghiệm thứ nhất là: $r^* = 0$

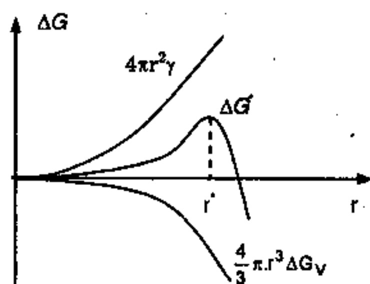
Mầm không có kích thước hình học cụ thể ($r^* = 0$) và có thể hiểu là các mầm tinh thể luôn tồn tại trong toàn bộ pha lỏng.

b- Nghiệm thứ hai của phương trình là

$$r^* = -\frac{2\gamma}{\Delta G_V}$$

$$\Rightarrow \Delta G^* = 4\pi\frac{4\gamma^2}{\Delta G_V^{\,2}}.\gamma - \frac{4}{3}\pi\frac{8\gamma^3}{\Delta G_V^3}\Delta G_V = \frac{16\pi.\gamma^3}{3.\Delta G_V^3}$$

Ý nghĩa vật lý: chỉ những mầm tinh thể phát triển vượt kích thước chuẩn r^* mới có thể phát triển tạo tinh thể thực ($\Delta G^* < 0$). Những mầm tinh thể có kích thước nhỏ hơn sẽ hòa tan lại vào pha lỏng.



***Hình 2.4** Biến đổi ΔG khi kết tinh*

Tốc độ tạo mầm kết tinh I tỷ lệ với xác suất xuất hiện mầm tinh thể có kích thước r^*, được tính như sau:

$$I = K.\exp\left(\frac{\Delta G^*}{kT}\right)$$

$$K = I_o \exp\left(-\frac{\Delta G^+}{kT}\right)$$

trong đó:

I - tốc độ tạo mầm kết tinh (số mầm/s)

K - hằng số;

k - hằng số Bolzman

ΔG^+ - năng lượng hoạt hóa quá trình khuếch tán chuyển pha lỏng → rắn.

Và như vậy:

$$I = I_o \exp\left(\frac{\Delta G^*}{kT}\right)\exp\left(-\frac{\Delta G^+}{kT}\right)$$

Nếu entalpy trong quá trình kết tinh không phụ thuộc nhiệt độ (do mức quá lạnh rất nhỏ), có thể tính năng lượng phát triển mầm như sau:

$$\Delta G_V = \frac{\Delta H(T_o - T)}{T_o}$$

trong đó: ΔH - biến đổi entalpy trên một đơn vị thể tích tinh thể (J/cm^3)

T_o - T - mức quá lạnh (K)

T_o - nhiệt độ cân bằng khối lỏng nóng chảy (K)

T - nhiệt độ thực khối lỏng nóng chảy (K).

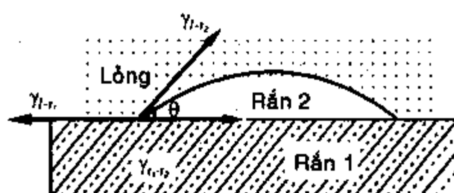
$$\Rightarrow I = I_o \exp \frac{16\pi\gamma^3 T_o^2}{3kT\Delta H^2 (T_o - T)^2} \exp\left(-\frac{\Delta G^+}{kT}\right)$$

Nếu mức quá lạnh nhỏ, $\frac{T_o}{T_o - T} >> 1$ phương trình biểu diễn tốc độ tạo mầm trở nên đơn giản hơn rất nhiều: $\ln I \sim \frac{1}{\Delta T^2}$

2.5.2 Kết tinh dị thể

Kết tinh dị thể có ý nghĩa lớn trong các quá trình kết tinh thực tiễn. Thành bình, tường lò hoặc các mầm dị thể (phụ gia)... tạo điều kiện kết tinh thuận lợi hơn.

Để giải thích ảnh hưởng pha dị thể tới quá trình kết tinh, ta xét tương quan lực sức căng bề mặt và góc thấm ướt theo hình 2.5.



***Hình 2.5** Năng lượng bề mặt trong kết tinh dị thể*

$$\gamma_{l-r_1} = \gamma_{r_1-r_2} + \gamma_{l-r_2} \cdot \cos\theta$$

trong đó: γ_{l-r_1} - sức căng bề mặt pha lỏng - rắn 1

γ_{l-r_2} - sức căng bề mặt pha lỏng - rắn 2

$\gamma_{r_1-r_2}$ - sức căng bề mặt pha rắn 1 - rắn 2

Như vậy, sự có mặt của pha dị thể (rắn 1) làm giảm năng lượng chuẩn của quá trình kết tinh. Mức độ giảm phụ thuộc góc thấm ướt θ. Theo Uh. Mann, Chalmer:

$$\Delta G^*_{dithe} = \Delta G^*_{dongthe} f(\theta) = \frac{16\pi\gamma_{l-r_2}}{3\Delta G_V^2} \frac{(2+\cos\theta)(1-\cos\theta)^2}{4}$$

trong đó: $\theta = 180^\circ$ - hoàn toàn thấm ướt, pha dị thể không làm tăng nhanh kết tinh.

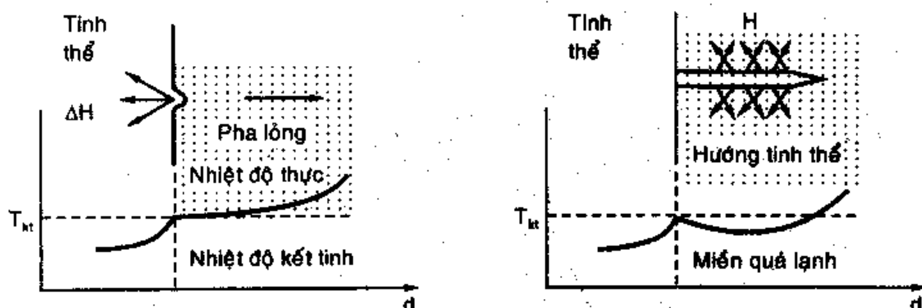
$\theta = 60^\circ$ - hàng rào năng lượng giảm 1/6.

$\theta = 0$ - không có rào năng lượng từ pha lỏng.

2.5.3 Sự phát triển tinh thể (H.2.6)

Các mầm có kích thước $r > r^*$ tiếp tục tăng kích thước. Do tạo pha mới trên bề mặt, cấu trúc và những tính chất nhiệt vật lý của pha mới sẽ làm ảnh hưởng tốc độ phát triển tinh thể. Khi kết tinh, nhiệt tỏa ra làm nhiệt độ môi trường quanh hạt tinh thể tăng, cản trở kết tinh tiếp. Nhiệt dung và độ dẫn nhiệt của hệ ảnh hưởng tới tốc độ kết tinh và hình dạng tinh thể

Nếu nhiệt độ pha lỏng cao hơn nhiệt độ kết tinh (T_{kt}), phần lồi ra trên bề mặt phân chia pha tinh thể - lỏng dễ bị hòa tan trở lại. Ẩn nhiệt kết tinh thoát qua pha rắn, tinh thể có dạng phát triển đồng đều.



***Hình 2.6** Biến đổi nhiệt độ trên bề mặt phân chia pha và ảnh hưởng của nó tới sự phát triển tinh thể*

Nếu nhiệt độ pha lỏng nhỏ hơn nhiệt độ kết tinh (T_{kt}), ta nói pha rắn ở trạng thái quá lạnh. Phần rắn lồi ra dễ phát triển tiếp vào sâu pha lỏng. Trong quá trình đó, tinh thể có thể phát triển theo nhiều hướng khác, phát triển hình nhánh cây. Quá trình phát triển tinh thể còn phụ thuộc tỷ lệ pha lỏng - rắn:

a- Kết tinh từ dung dịch loãng: Cơ chế phát triển tinh thể từ dung dịch loãng gồm hai giai đoạn: tạo các lớp tinh thể bề mặt và khuếch tán các nguyên tử, ion từ dung dịch tới vùng kết tinh. Trong đó, tạo lớp tinh thể bề mặt là giai đoạn điều khiển. Tốc độ phát triển tinh thể tính tương tự như công thức tính tốc độ tạo mầm. Các lớp tinh thể thường có dạng bậc thang xoắn ốc.

b- Kết tinh từ dung dịch đậm đặc: Trường hợp này, tốc độ khuếch tán các nguyên tử và ion trong dung dịch điều khiển quá trình. Tốc độ phát triển tinh thể *u* có thể tính theo công thức:

$$u = \alpha \frac{3D}{l} \frac{\Delta G_V}{RT}$$

u - tốc độ phát triển tinh thể (*cm/s* hoặc *μm/s*)

D - hệ số khuếch tán. Bởi vì $D = D_o \exp(-\frac{\Delta G^+}{RT})$ nên tốc độ phát triển đạt cực trị tại một nhiệt độ nào đó, sau đó sẽ giảm.

l - đường kính hạt chuyển tới giới hạn phân chia pha (*cm* hoặc *μm*)

α - hệ số tích tụ, tức là số hạt có thể kết tinh.

$$\Rightarrow \quad u = \alpha \frac{3D}{l} \frac{\Delta H.(T_o - T)}{T_o RT} . \exp\left(-\frac{\Delta G^+}{RT}\right)$$

Nếu pha tinh thể mới hình thành hoặc kết tinh dị thể, pha rắn (thành bình) có hệ số dẫn nhiệt nhỏ, tốc độ phát triển tinh thể trong hỗn hợp nóng chảy còn phụ thuộc tốc độ thoát nhiệt từ bề mặt phân chia pha. Tinh thể phát triển theo dạng hình cây, tốc độ phát triển có thể tính:

$$u = \frac{L.\alpha_n}{\Delta H_V.r}(T_o - T_m)$$

L - hằng số hình học;

α_n - hệ số dẫn nhiệt

r - bán kính bề mặt phân chia pha (*cm* hoặc *μm*)

ΔH_V - ẩn nhiệt kết tinh một đơn vị thể tích (J/cm^3)

T_o - nhiệt độ biến đổi pha lỏng - rắn (*K*)

T_m - nhiệt độ pha tinh thể (*K*).

2.5.4 Sự kết tinh từ pha thủy tinh

Quá trình tạo pha rắn từ pha lỏng có thể tạo pha rắn tinh thể hoặc pha rắn vô định hình (thủy tinh) tùy thuộc tốc độ làm lạnh. Pha thủy tinh không bền vững nhiệt động, được xem như dung dịch quá lạnh (ở trạng thái rắn), luôn có xu hướng kết tinh.

Khả năng tạo tinh thể từ pha thủy tinh phụ thuộc:

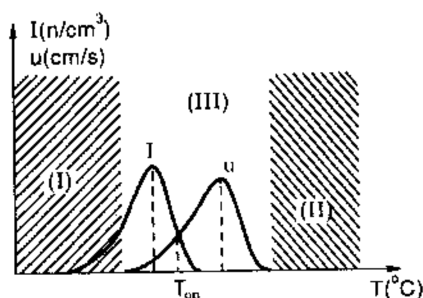
1- Nhiệt độ xuất hiện pha lỏng (độ nhớt, sức căng bề mặt pha lỏng đủ lớn)

2- Tốc độ tạo mầm tinh thể (I), tính bằng số mầm trên một đơn vị thể tích

3- Tốc độ phát triển tinh thể (u), tính bằng sự tăng kích thước theo thời gian.

Để thủy tinh kết tinh, cần tăng nhiệt độ khối thủy tinh rắn tới nhiệt độ thích hợp. Nhiệt độ tăng làm độ nhớt giảm, các phần tử dễ khuếch tán, sắp xếp lại theo trật tự mạng tinh thể. Mặt khác, nhiệt độ tăng cũng làm tăng sự hòa tan pha rắn (tinh thể) vào pha lỏng. Vì vậy, trên đường cong tạo mầm và phát triển mầm tinh thể có điểm cực đại, điểm cân bằng của hai quá trình.

Cực trị hai đường cong tạo mầm và tốc độ phát triển tinh thể chủ yếu phụ thuộc thành phần hóa của thủy tinh và không trùng nhau. Về hình thức, theo đường cong nhiệt độ - tốc độ tạo mầm và tốc độ kết tinh (H.2.7) có thể chia làm ba miền nhiệt độ:



***Hình 2.7** Sự phụ thuộc tốc độ tạo mầm I và tốc độ phát triển mầm u vào nhiệt độ*

1- Miền quá lạnh giả bền (I): nhiệt độ thấp, độ nhớt cao, không thể xảy ra quá trình kết tinh.

2- Miền độ lỏng nhớt giả bền (II): nhiệt độ cao, độ nhớt thấp, không xảy ra quá trình kết tinh.

3- Miền có thể kết tinh (III): nhiệt độ và độ nhớt thích hợp, có thể xảy ra kết tinh. Miền kết tinh tối ưu nằm trong vùng giới hạn bởi đường cong tốc độ tạo mầm kết tinh. Nhiệt độ kết tinh tối ưu (T_{op}) là điểm giao của đường cong tốc độ tạo mầm I và tốc độ phát triển tinh thể u. Hiểu theo nghĩa có bao nhiêu mầm tinh thể thì bấy nhiêu có thể phát triển thành tinh thể thực.

Tốc độ tạo mầm tinh thể I có thể tính theo các công thức tính cho dung dịch ở trên (xem 2.5.1). Tốc độ phát triển tinh thể u từ pha thủy tinh trong thực tế phụ thuộc chủ yếu vào độ nhớt, thường tính theo công thức thực nghiệm:

$$u = k\frac{\Delta T}{\eta}$$

u - tốc độ phát triển tinh thể

$\Delta T = T_c - T$;

T_c - nhiệt độ tạo pha lỏng

η - độ nhớt.

k - hằng số, phụ thuộc loại thủy tinh. Theo bảng sau:

Thủy tinh	SiO_2	GeO_2	P_2O_5	$Na_2O-CaO-SiO_2$
k	0,14	0,21	0,035	Khoảng 10^{-3}

2.5.5 Gốm thủy tinh

Gốm thủy tinh là sản phẩm từ thủy tinh được gia nhiệt thích hợp để kết tinh đồng đều trong toàn khối thủy tinh. Gốm thủy tinh có cấu trúc tinh thể nhỏ, mịn phân bố đều trong toàn khối thủy tinh cơ sở.

Sản phẩm gốm - thủy tinh (còn có tên là glass - ceramic, xitan, pyroceram) là sản phẩm có độ bền cơ rất cao (độ bền uốn gấp 2 ÷ 4 lần thủy tinh cơ sở: thủy tinh R_u = 400 - 1000kG/cm^2; gốm thủy tinh R_u = 1000 – 4000kG/cm^2). Để sản xuất gốm thủy tinh, cần lựa chọn thủy tinh cơ sở thích hợp, điều khiển quá trình kết tinh bằng cách nâng nhiệt độ thủy tinh và lưu ở nhiệt độ kết tinh thích

hợp để thủy tinh kết tinh có điều khiển, tạo cấu trúc tinh thể nhỏ, mịn phân bố đều khắp toàn khối. Theo đường cong tốc độ tạo mầm và tốc độ phát triển mầm, có thể lựa chọn công nghệ làm thủy tinh kết tinh toàn khối như sau:

Một giai đoạn: nâng nhiệt độ thủy tinh tới nhiệt độ kết tinh tối ưu (T_{op}) và lưu tại nhiệt độ này, sau đó làm nguội.

Hai giai đoạn: nâng nhiệt độ tới nhiệt độ tạo mầm lớn nhất (T_1) lưu cho số mầm phát triển tối đa. Sau đó, nâng tiếp nhiệt độ tới nhiệt độ phát triển tinh thể mạnh nhất (T_2) lưu với thời gian thích hợp nhằm tinh thể kết tinh toàn khối tới kích thước cần thiết. Những hạt tinh thể rất nhỏ phân bố đồng đều là yếu tố quyết định tới tính chất cơ lý của vật liệu.

Cơ chế kết tinh dị thể từ pha thủy tinh tạo sản phẩm gốm - thủy tinh có những đặc trưng riêng. Vogel đưa ra quan niệm sau:

a- Các tâm kết tinh đồng thể tạo điều kiện phát triển tâm kết tinh dị thể. Thuộc về loại này có các kim loại như Au, Ag, Cu, Pt, Pd. Những kim loại này được cho vào phối liệu dạng Cu_2O, $AgNO_3$, $AuCl_3$, $PtCl_4$, khi nấu hòa tan vào khối thủy tinh đồng thể. Sau đó, do phản ứng khử, pha kim loại tách ra thành các tâm dị thể ở nhiệt độ tương đối thấp (độ nhớt cao) làm giảm đột ngột khả năng hòa tan. Nồng độ tâm kết tinh kim loại khoảng 6%, kích thước khoảng 5÷10*nm*. Tâm kết tinh kim loại phổ biến với nhiều loại thủy tinh, đặc biệt với thủy tinh hệ $Li_2O - Al_2O_3 - SiO_2$.

b- Pha giả bền tách thành pha riêng rẽ (từ hiện tượng phân lớp lỏng hoặc thiên tích). Từ đó, một số hạt có khả năng phát triển thành tinh thể (trong hệ $Na_2O - B_2O_3 - SiO_2$ pha riêng rẽ là B_2O_3; trong hệ $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ khi thêm TiO_2 sẽ tạo mầm $MgO.TiO_2$, từ đó phát triển các pha tinh thể cordierit và cristobalit).

c- Các tâm kết tinh có tác dụng làm giảm sức căng bề mặt giữa pha tinh thể và thủy tinh, nhờ đó tăng quá trình kết tinh (cả dị thể và đồng thể).

Chương 3

CÁC DẠNG LIÊN KẾT TRONG CHẤT RẮN

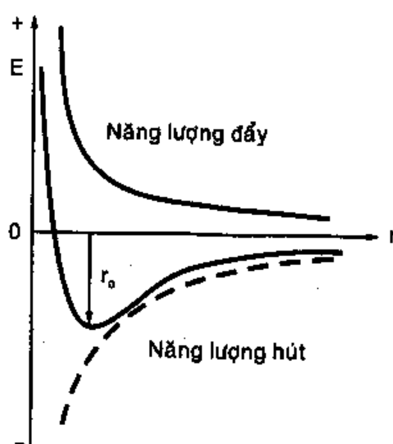
3.1 LỰC LIÊN KẾT TRONG CHẤT RẮN

Giữa các phần tử trong chất rắn (nguyên tử, ion) có một liên kết xác định, là kết quả các lực tương tác của giữa chúng. Có hai loại lực tương tác:

- Lực hút (ái lực hóa học, lực hút tĩnh điện, lực Van der Waals...)
- Lực đẩy (dao động nhiệt, lực đẩy tĩnh điện...).

Liên kết chỉ xuất hiện khi lực hút cân bằng hoặc lớn hơn lực đẩy. Hiểu bản chất liên kết trong chất rắn, ta sẽ hiểu các tính chất và khả năng tham gia phản ứng của chúng.

3.1.1 Lực liên kết và đường cong thế năng hệ hai hạt



Hình 3.1 Năng lượng tương tác hệ hai hạt theo khoảng cách r

Ta xét liên kết hệ đơn giản, chỉ gồm hai phần tử cấu tạo. Theo quan điểm vật lý, khi xét hệ hai hạt cầu (giả sử hai nguyên tử) ở khoảng cách r_0, liên kết giữa hai hạt được coi là bền khi năng lượng tương tác giữa chúng là cực tiểu. Năng lượng tương tác $E(r)$ của hai hạt ở khoảng cách r có thể tính như sau:

$$E(r) = -\frac{\alpha}{r^n} + \frac{\beta}{r^m}$$

với α, β, n, m - các hằng số đặc trưng lực hút hoặc lực đẩy của hệ.

Hệ bền khi E_{min}, nghĩa là $E(r)$ thỏa mãn điều kiện:

$$\begin{cases} \left(\dfrac{dE}{dr}\right)_{r=r_0} = 0 \\ \left(\dfrac{d^2E}{dr^2}\right)_{r=r_0} > 0 \end{cases}$$

Ta có:

$$\begin{cases} \left(\dfrac{dE}{dr}\right)_{r=r_o} = \dfrac{n\alpha}{r_o^{n+1}} - \dfrac{m\beta}{r_o^{m+1}} = 0 \\ \left(\dfrac{d^2E}{dr^2}\right)_{r=r_o} = \dfrac{-n(n+1)\alpha}{r_o^{n+2}} + \dfrac{m(m+1)\beta}{r_o^{m+2}} > 0 \Rightarrow m > n \end{cases}$$

Ý nghĩa vật lý rút ra ở đây là: *lực đẩy có tác dụng ở khoảng cách nhỏ hơn lực hút*. Khi hai hạt xích lại gần nhau, ban đầu lực hút giữa hạt nhân của một nguyên tử với vỏ electron của nguyên tử kia (và ngược lại) có tác dụng. Khi khoảng cách nhỏ hơn r_o, lực đẩy giữa vỏ electron của hai nguyên tử chiếm ưu thế, không cho phép hai nguyên tử vượt quá khoảng cách r_o (chất rắn không chịu nén ép), nói cách khác, r_o chính là khoảng cách cân bằng giữa lực hút và lực đẩy (đây cũng là tham số ô mạng tinh thể).

Phân tử được tạo thành từ nhiều nguyên tử, năng lượng liên kết trung bình là năng lượng liên kết toàn phần chia cho số liên kết có trong phân tử. Các số đo thực nghiệm thường là năng lượng liên kết trung bình, có giá trị trong khoảng 210÷630*kJ/mol*.

3.1.2 Các dạng liên kết trong chất rắn

Tùy thuộc bản chất lực tương tác nào chiếm ưu thế giữa các phần tử tham gia liên kết, người ta phân biệt các dạng liên kết cơ bản trong chất rắn và ảnh hưởng liên kết tới những tính chất cơ bản của các chất như sau:

Bảng 3.1 Tóm tắt các đặc điểm liên kết trong chất rắn

Tên liên kết	Kiểu liên kết	Tính chất	Ví dụ	Năng lượng Mạng (kJ/mol)
Ion	Cation và anion	Giòn, trong suốt, cách điện, T_{nc} cao	NaCl	–765
Cộng hóa trị	Các nguyên tử dùng chung vỏ electron	Cứng, cách điện, T_{nc} cao	Kim cương	–710
Kim loại	Các cation trong mây electron	Dẫn điện, không trong suốt	Na	–110
Phân tử	Lực Van Der Waals giữa các phân tử	Mềm, không dẫn điện, T_{nc} thấp	Iốt	–10
Liên kết hydro	Liên kết hydro giữa các phân tử	Không dẫn điện, T_{nc} thấp	Nước đá $H_2O_{(rắn)}$	–50

1- Liên kết ion

Các tinh thể liên kết từ các ion như cation - anion. Liên kết chính giữa chúng là lực hút tĩnh điện Coulomb. Lực hút F giữa hai hạt tích điện i và j có thể tính như sau:

$$F = \frac{\pm q^2}{4\pi\varepsilon_o r_{ij}^2}$$

ε_o - hằng số điện môi chân không.

Năng lượng khi chuyển dịch hai hạt ra xa vô cùng:

$$W_{ij} = -\int_{\infty}^{r_{ij}} F.dr = \frac{\pm q^2}{4\pi\varepsilon_o r^2}$$

Năng lượng tĩnh điện của một ion thứ i trong trường cấu trúc tinh thể ion:

$$W_i = \sum_j W_{ij} = \sum_j \frac{\pm q^2}{4\pi\varepsilon_o r^2}$$

Để thuận tiện tính toán khoảng cách giữa các ion, ta so sánh với khoảng cách r_{ij} hai ion thứ i và j với khoảng cách hai ion gần nhau nhất r_o: $r_{ij} = p_{ij}.r_o$

Như vậy, có thể viết:

$$W_i = \sum_j \frac{\pm q^2}{4\pi\varepsilon_o p_{ij} r_o^2} = -\frac{Aq^2}{4\pi\varepsilon_o r_o}$$

A - hằng số Madelung, đặc trưng tác dụng tương hỗ giữa các phần tử trong không gian cấu trúc.

P_{ij} - hệ số sai lệch về khoảng cách r_{ij} so với r_o.

Với một mol ion gồm N_o ion (N_o - số Avogadro), năng lượng tĩnh điện là:

$$N_o W_i = \frac{-N_o Aq^2}{4\pi\varepsilon_o r_o}$$

Trong số N_o ion bao gồm cả cation và anion với điện tích tương ứng là z_1e và z_2e. Năng lượng mạng lưới U sẽ được tính như sau:

$$U = -\frac{N_o A z_1 z_2 e^2}{4\pi\varepsilon_o r_o}$$

Hằng số Mađơlung cho một đơn vị điện tích định nghĩa bằng tỷ số: $A = \sum_j \frac{\pm 1}{p_{ij}}$ (3.5)

Dấu (+) khi lực hút, dấu (–) khi lực đẩy.

Giá trị của hằng số Mađơlung phụ thuộc vào cấu trúc hình học của tinh thể có liên kết ion (bảng 3.2).

***Bảng 3.2** Hằng số Mađơlung của một số tinh thể*

Tinh thể	A	Tinh thể	A
α - Al_2O_3 (corund)	24,242	CaF_2 (fluorit)	5,038784880
$CaTiO_3$(perovskit)	24,7550	CsCl	1,76267477
Cu_2O (kuprit)	4,442475	$MgAl_2O_4$ (spinel)	31,475
TiO_2 (rutil)	19,0803	ZnS (sfalerit)	6,5522202
ZnS (wustit)	6,56292	CdI_2	4,383

Khi tính tới lực đẩy, năng lượng mạng lưới sẽ là:

$$U = -\frac{N_o A z_1 z_2 e^2}{4\pi\varepsilon_o r_o} + \frac{\beta}{r_o^m}$$

Để tính U cần xác định β và m. Ta dựa vào hai luận điểm sau:

1- Hệ bền khi năng lượng cực tiểu. Điều kiện cần để U_{min} là $\left(\frac{dU}{dr}\right)_{r=r_0} = 0$

2- Từ các nguyên lý nhiệt động: $dU = -pdV + TdS$

Lấy vi phân hàm U theo r:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial r}\right)_{r=r_o} = \frac{N_o A z_1 z_2 e^2}{4\pi\varepsilon_o r_o^2} - \frac{m\beta}{r_o^{m+1}} = 0$$

$$\Rightarrow \quad \beta = \frac{N_o A z_1 z_2 e^2}{4\pi\varepsilon_o m} r_o^{m-1}$$

Để xác định m, ta giả thiết rằng: khi $T \to 0$ thì $TdS \to 0$ và khi đó: $dU = -pdV \quad \Rightarrow \quad p = -\frac{dU}{dV}$

$$\Rightarrow \quad \frac{dp}{dV} = -\frac{d^2U}{dV^2} = \frac{1}{\beta.V}$$

Với thể tích một mol $V = N_o.\tau.r^3$:

$$\left(\frac{d^2U}{dV^2}\right)_{r=r_0} = \frac{1}{\beta.\tau.r_o^3}$$

$$\Rightarrow \quad \frac{dU}{dV} = \frac{1}{3N_o \tau.r^2}$$

Viết công thức tính vi phân một cách khác, ta có:

$$\frac{dU}{dV} = \frac{dU}{dr}.\frac{dr}{dV} = \frac{dU}{dr}\frac{1}{3N_o \tau.r^2} \quad \text{và}$$

$$\frac{d^2U}{dV^2} = \frac{1}{9N_o^2.\tau^2.r^2}\frac{d}{dr}\left(\frac{1}{r^2}\frac{dU}{dr}\right)$$

$$\left(\frac{d^2U}{dr^2}\right)_{r=r_o} = \frac{1}{9N_o^2.\tau^2}\left[\frac{m(m+3)\beta}{r_o^{m+6}} - \frac{4N_o A z_1 z_2 e^2}{4\pi\varepsilon_o.r_o^2}\right]$$

Từ đó tính m:

$$m = 1 + \frac{9 + r_o^4 4\pi\varepsilon_o}{A z_1 z_2 e^2 \beta}$$

Thay biểu thức tính $\beta = \frac{N_o A z_1 z_2 e^2}{4\pi\varepsilon_o m} r_o^{m-1}$ vào phương trình tính năng lượng mạng lưới: $U = -\frac{N_o A z_1 z_2 e^2}{4\pi\varepsilon_o r_o} + \frac{\beta}{r_o^m}$ ta có phương trình Born:

$$U = -\frac{N_o A z_1 z_2 e^2}{4\pi\varepsilon_o r_o}\left(1 - \frac{1}{m}\right)$$

Sau này Born và Mayer tính năng lượng mạng lưới theo công thức:

$$U = -\frac{N_o A z_1 z_2 e^2}{4\pi\varepsilon_o r_o} + B\exp(-\frac{r}{\rho})$$

B - hằng số đẩy; ρ - số mũ lực đẩy; r - khoảng cách giữa các ion.

Giải phương trình này tìm B tương tự như trên, ta có:

$$U = -\frac{N_o A z_1 z_2 e^2}{4\pi\varepsilon_o r_o}\left(1 - \frac{\rho}{r_o}\right)$$

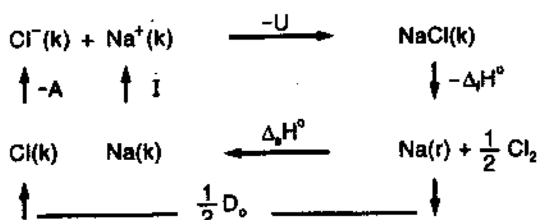
Năng lượng mạng lưới tính theo Van der Waals được coi là chính xác hơn rất nhiều:

$$U = -\frac{N_o A z_1 z_2 e^2}{4\pi\varepsilon_o r_o}\left(1 - \frac{\rho}{r_o}\right) - \left(\frac{A'}{r_o^6} + \frac{B'}{r_o^8}\right) + \frac{9h\nu_{max}}{4}$$

ν_{max} - tần số dao động cao nhất trong mạng.

Vòng Born - Haber

Có thể tính năng lượng mạng lưới từ những nguyên lý nhiệt động theo vòng Born - Haber. Ví dụ khi tính năng lượng mạng lưới tinh thể NaCl, ta viết vòng biến đổi như sau:



$\Delta_f H_o$ - enthalpy chuẩn của $NaCl(r)$

$\Delta_S H^o$ - enthalpy chuẩn của Na(r)

D_o - năng lượng phân hủy $Cl_2(k) \rightarrow 2Cl(k)$

I - thế ion hóa Na^+; A - ái lực electron của Cl^-.

Theo định luật thứ nhất của nhiệt động học:

$$\oint dU = -U - \Delta_f H^o + \Delta_S H^o + iD_o + I - A = 0$$

Từ đó có thể tính năng lượng mạng lưới từ những đại lượng đã biết: $U = -\Delta_f H^o + \Delta_S H^o + iD_o + I - A$

2- Tinh thể có liên kết cộng hóa trị

Nếu tinh thể chỉ gồm những nguyên tử có độ âm điện tương tự nhau, liên kết hóa học giữa chúng sẽ là liên kết cộng hóa trị. Liên kết cộng hóa trị giữa hai nguyên tử thực hiện nhờ sự bao phủ các orbital nguyên tử, đồng thời các electron có spin ngược nhau. Lực tương tác giữa hai nguyên tử bằng gradient năng lượng của hệ, nhưng ngược dấu. Ta có:

$$F = -gradE = -\frac{dE}{dr} = -\frac{dE}{r}.\frac{r}{dr}$$

Khi: $dE/dr > 0$, lực tương tác là lực hút (vùng xen phủ hóa trị),

$dE/dr < 0$, lực tương tác là lực đẩy (vùng phản liên kết).

Thực tế, không có liên kết cộng hóa trị 100%, các nguyên tử có orbital lai hóa bao trùm lên nhau với góc 60°, 72°, 90° và 180° có liên kết cộng hóa trị (khác với liên kết ion và liên kết kim loại có định hướng rõ ràng). Năng lượng mạng lưới liên kết cộng hóa trị có giá trị tương đương với liên kết ion. Liên kết cộng hóa trị điển hình là kim cương và silic. Các nguyên tử của hai nguyên tố tạo bốn orbital lai hóa sp^3, mỗi orbital có một electron. Như vậy, mỗi liên kết giữa hai nguyên tử luôn luôn có hai electron (dùng chung) và bốn liên kết có tám electron (cũng là số electron tạo vỏ liên kết bền vững). Đây là dạng liên kết bền vững, vì vậy, các tinh thể liên kết cộng hóa trị tương đối cứng, rắn và có nhiệt độ nóng chảy cao.

Như vậy, thường các nguyên tố phân nhóm III tạo cặp liên kết với các nguyên tố phân nhóm V ($A^{III}B^{V}$), hoặc phân nhóm II liên kết với phân nhóm VI ($A^{II}B^{VI}$) tạo các hợp chất kép AB, trong đó liên kết cộng hóa trị với một phần liên kết ion.

Paoling xác định phần liên kết ion f_i trong liên kết cộng hóa trị như sau:

$$f_i = 1 - \exp\left[-\frac{1}{4}(\chi_A - \chi_B)^2\right]$$

χ_A, χ_B - độ âm điện của nguyên tố A và B.

Độ âm điện theo Paoling là khả năng các nguyên tử trong hợp chất hút electron về phía mình. Độ âm điện của flor $\chi_F = 4$ được coi là lớn nhất, độ âm diện của các nguyên tố khác là tỷ số so sánh với χ_F.

Khi: $\chi_A = \chi_B \Rightarrow f_i = 0$ (ví dụ kim cương)

$\chi_A - \chi_B >> 1 \Rightarrow f_i = 1$ (liên kết ion thuần túy).

Trong chất rắn, không tồn tại số liên kết bằng hóa trị, như vậy với các tinh thể dạng $A^N B^{VIII-N}$ ($A^{III}B^V$, $A^{II}B^{VI}$ và $A^I B^{VII}$) có thể biểu diễn phần liên kết ion như sau:

$$f_i^C = 1 - \frac{N}{M} - f_i \frac{N}{M}$$

với: M - số liên kết cộng hóa trị; N - số phân nhóm trong bảng tuần hoàn.

Phần liên kết ion trong một số tinh thể cho trong bảng 3.2.

Bảng 3.3 *Phần liên kết ion (theo Paoling) trong một số tinh thể*

Tinh thể	Diamant	BN (Lập phương)	GaAs	ZnO	CuBr	NaCl	RbI
f_i (%)	0	42	26	86	80	94	92

3- Tinh thể với liên kết kim loại

Các kim loại khác hẳn những chất rắn phi kim về cấu trúc cũng như những tính chất vật lý. Thường các nguyên tử kim loại sắp xếp chặt chẽ nhất ở dạng lập phương và bát diện (cấu trúc nguyên thủy và tâm khối, tâm mặt).

Đặc trưng tính chất kim loại là độ dẫn nhiệt, dẫn điện cao. Tính dẫn điện cũng như tính dẫn nhiệt giảm khi nhiệt độ tăng, điều này được giải thích do chuyển dịch electron tự do trong cấu trúc. Với các tinh thể kim loại, một phần rất nhỏ các electron đóng vai trò liên kết, phần lớn còn lại không định vị, mà chuyển động tương đối

tự do trong không gian tinh thể, tạo "mây electron". Lực hút Coulomb giữa các cation và mây electron tác dụng như áp lực làm đám mây electron bị nén lại, một phần các cation tạo lực đẩy lẫn nhau (E_K). Năng lượng mạng lưới trong tinh thể kim loại có thể tính:

$$U = -\frac{N_o A^* e^2}{4\pi\varepsilon_o r_o^*} + E_K$$

E_K - lực đẩy, $E_K = \frac{\beta}{r_o^m}$; A^* - hằng số Mađơlung

r_o^* - khoảng cách giữa electron hóa trị và hạt nhân nguyên tử

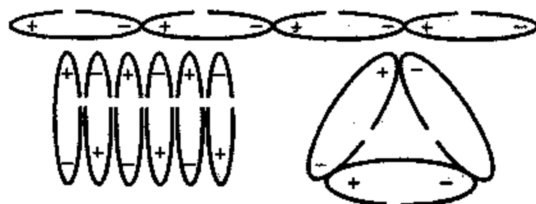
e - điện tích electron

N_o - số Avogadro

ε_0 - hằng số điện môi chân không.

4- Tinh thể với liên kết phân tử

Các khí hiếm, đặc trưng bởi cấu hình electron chặt chẽ, độ bền vững cao, ở nhiệt độ thấp dễ tạo cấu trúc tinh thể lập phương (trừ He, do hiệu ứng lượng tử, có thể bền vững ở áp suất cao). Phân tử các chất hữu cơ (metan hoặc benzen), các phân tử halogen, oxit cacbon ..., liên kết hóa học trong phân tử của chúng hoàn toàn bão hòa, tạo nên các tinh thể giống nhau. Một loạt các tính chất vật lý của các tinh thể phân tử này và các tinh thể khí trơ ngưng tụ có nhiệt độ nóng chảy thấp, mềm, năng lượng mạng lưới nhỏ. Điều này được giải thích bởi khoảng cách giữa các phân tử (hay các nguyên tử trong trường hợp khí trơ) quá lớn nên liên kết phân tử tương đối yếu so với các liên kết ion, cộng hóa trị hay liên kết kim loại.



***Hình 3.2** Hiện tượng định hướng của phân tử phân cực*

Lực tương tác trong trường hợp này là lực Van der Waals. Bản chất liên kết là lực hút tĩnh điện giữa các cực của phân tử bị phân cực. Năng lượng mạng lưới của các tinh thể phân tử (kể cả các tinh thể khí trơ) tỷ lệ với $\frac{1}{r^6}$, nghĩa là lực hút giữa các phân tử giảm rất nhanh theo khoảng cách r^6.

Về bản chất, có thể phân lực Van der Waals làm ba loại như sau:

1- Nếu như tinh thể phân tử tạo phân tử phân cực (ví dụ SO_2), các đầu tích điện trái dấu sẽ định hướng sao cho phân tử xích lại gần nhau nhất. Theo Kees (1921) năng lượng tương tác trung bình giữa hai phân tử có khoảng cách r, mômen lưỡng cực vĩnh cửu μ và μ' là:

$$U_K = -\frac{2\mu^2\mu'^2}{3(4\pi\varepsilon_o)^2.r^6.kT}$$

2- Hiệu ứng cảm ứng tạo thành khi tương tác giữa các cực của phân tử phân cực ảnh hưởng tới phân tử kề bên. Sau đó, mômen lưỡng cực do cảm ứng bù trừ với mômen lưỡng cực vĩnh cửu.

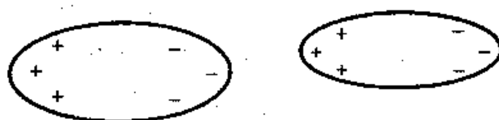
Mômen lưỡng cực điện μ (phân tử phân cực) tạo nên quanh mình điện trường với cường độ E. Ở khoảng cách lưỡng cực r trị số E sẽ là:

$$E = -\frac{1}{4\pi\varepsilon_o}\left[\frac{\mu}{r^3} - \frac{3(\mu.r)}{r^5}\right]$$

Điện trường của mômen lưỡng cực μ trong phân tử thứ hai có mômen lưỡng cực cảm ứng μ_I, tỷ lệ với E:

$$\mu_I = \alpha.E$$

với α - độ phân cực.



Hình 3.3 *Hiện tượng phân cực cảm ứng*

Năng lượng lưỡng cực cảm ứng trong điện trường sau đó sẽ là:

$$U = -\mu_I.E = -\alpha.E^2$$

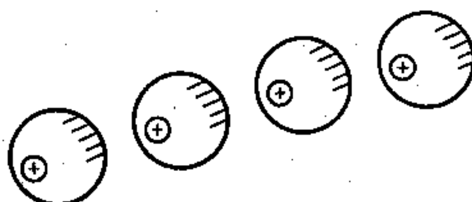
Kết hợp với biểu thức trên, ta có thể viết:

$$U = -\frac{\alpha}{(4\pi\varepsilon_o)^2}\left[\frac{\mu^2}{r^6} - \frac{3\mu.^2}{r^6}\cos^2\theta - \frac{3\mu^2}{r^6}\cos^2\theta + \frac{9\mu^2}{r^6}\cos^2\theta\right]$$

$$U = -\frac{\alpha}{(4\pi\varepsilon_o)^2}(1 + 3\cos^2\theta)\frac{\mu^2}{r^6}$$

với θ - góc giữa vectơ μ và r.

3- Hiệu ứng phân tán là hiệu ứng quan trọng nhất của lực Van der Waals. Khi $T \to 0$ các electron vẫn chuyển động không ngừng so với hạt nhân, để không vi phạm nguyên lý bất định Heisenberg (không thể xác định được vị trí của electron): không thể xác định được vị trí của điện tích âm và dương trong nguyên tử. Do mật độ điện tích không tập trung nên luôn có sự phân cực, nghĩa là mômen lưỡng cực luôn khác không. Hướng mômen lưỡng cực của nguyên tử trong tinh thể phân bố một cách thống kê, nhưng mômen tổng bằng không. Tất cả điện trường lưỡng cực tức thời trong một nguyên tử nào đó cảm ứng sang nguyên tử kề bên, tác dụng tương hỗ giữa các nguyên tử dẫn tới tác dụng hút lẫn nhau trong hệ.



Hình 3.4 *Hiệu ứng phân tán*

Theo nguyên tắc lực hút trong cơ học lượng tử, lực Van der Waals cũng được tính bằng tương tác các lực hút và đẩy: có thể biểu diễn lực hút lẫn nhau ở dạng $-A'/r^6$ và lực đẩy ở dạng B'/r^{12}. Phương trình Lennard - Jones mô tả trường thế như sau:

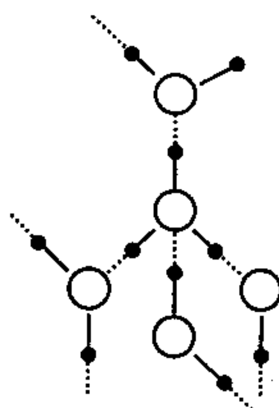
$$U = -\frac{A'}{r^6} + \frac{B'}{r^{12}}$$

Bảng 3.4 So sánh tương đối (%) độ lớn các hiệu ứng định hướng, cảm ứng và phân tán trong các tinh thể phân tử trong tương tác Van der Waals

Tinh thể	Định hướng	Cảm ứng	Hiệu ứng phân tán
He	0	0	100
Ar	0	0	100
Xe	0	0	100
CO	0,005	0,08	99,91
HCl	14,4	4,2	81,4
NH_3	44,9	5,3	49,8
$H_2O_{(rắn)}$	76,9	4,0	19,1

5- Các tinh thể có liên kết hydro

Nếu trong tinh thể chất rắn có nhóm liên kết cộng hóa trị NH, OH, SH, PH ... (H như chất cho - donor) và các nguyên tử có độ âm điện lớn như F, O, N, Cl và S (tác dụng như chất nhận - aceptor), thì khả năng tạo liên kết hydro trong chúng là rất lớn. Liên kết hydro được tạo thành do nguyên tử hydro khi liên kết với nguyên tử có độ phân cực dương, cặp electron liên kết chuyển dịch hẳn về phía nguyên tử có độ âm điện cao, làm cho nguyên tử này như có điện tích âm hơn, còn chính nguyên tử hydro trở thành proton (H^+) có kích thước rất nhỏ. Nhờ kích thước rất nhỏ, proton H^+ có khả năng thâm nhập vào lớp vỏ electron của nguyên tử của nguyên tố có độ âm điện cao hút tạo thành liên kết mà không bị đẩy.



Hình 3.5 *Cấu trúc tinh thể nước đá (H_2O) (liên kết hydro biểu diễn bằng nét đứt)*

Có thể nói hydro vừa là chất cho (*donor*) vừa là chất nhận (*aceptor*) electron, nhờ đó tạo lên kết đặc biệt gọi là liên kết hydro. Độ bền liên kết hydro lớn hơn liên kết Van der Waals, nhưng nhỏ

hơn liên kết cộng hóa trị. Ta có thể biểu diễn những phân tử có liên kết hydro bằng những cách khác nhau:



A - chất nhận electron (*aceptor*); D - chất cho electron (*donor*).

(ví dụ: $H - H ...O$, $O - H ... O$, $F - H ... O$).

hoặc: $\overset{(+)}{H} \rightarrow \overset{(-)}{F} \dots \overset{(+)}{H} \rightarrow \overset{(-)}{F}$

Nguyên tử hydro liên kết như một nguyên tử donor hoặc aceptor và ta gọi là cầu liên kết hydro. Khoảng cách $D ... A$ trên thực tế bằng tổng bán kính lực Van der Waals, giá trị góc biến tính $D - H... A$ trong liên kết hydro thường không dưới 150°.

Chức năng cho (*donor*) hoặc nhận (*aceptor*) có thể nhiều lần, ví dụ trong tinh thể nước đá H_2O (H.3.5) chức năng cho và nhận 2 lần. Mỗi nguyên tử oxy liên kết với 4 nguyên tử oxy gần kề qua 4 nguyên tử hydro. Trong đó, có 2 nguyên tử hydro liên kết với nguyên tử oxy trung tâm bằng liên kết cộng hóa trị (d = 0,099nm) còn 2 nguyên tử hydro còn lại liên kết với oxy trung tâm bằng liên kết hydro (d = 0,176nm).

Cũng có thể giải thích liên kết hydro như sau: sự xuất hiện liên kết hydro do sự phân cực của nhóm cộng hóa trị $D - H$, tức là orbital bao phủ của cả hai nguyên tử hoàn toàn bị hút về phía chất cho D. Như vậy, với nguyên tử H tạo quỹ đạo giả (trống rỗng biểu kiến), mà theo hướng ngược với $D - H$ lại có thể bị electron bao phủ. Do đó, liên kết $D - H ... A$ không thể bị bẻ gãy.

Liên kết hydro mạnh hơn tương tác giữa các phân tử Van der Waals và hơn nữa có tính định hướng cao. Các tinh thể phân tử có liên kết hydro ví dụ như nước đá có năng lượng mạng lưới cao hơn liên kết phân tử thuần túy. Vì vậy, nhiệt độ sôi, nhiệt độ nóng chảy của những chất có liên kết hydro cao hơn, do khi chuyển pha, cần thêm năng lượng phá vỡ liên kết phụ này (liên kết hydro).

Liên kết hydro ảnh hưởng tới quá trình polyme hóa flohydric (ví dụ K_2HF) và một loạt hợp chất hữu cơ có các proton cho và nhận thích hợp. Liên kết hydro rất thường gặp trong hóa sinh (protein, axit nucleotit, peptit...).

3.2 CẤU TRÚC VÙNG NĂNG LƯỢNG CỦA CHẤT RẮN

Vấn đề quan trọng mà bất kỳ một lý thuyết nào về chất rắn đều phải giải quyết là *bản chất sự dẫn điện của chất rắn*. Giải thích độ dẫn điện của chất dẫn điện, điện môi, bán dẫn, và siêu dẫn trên cơ sở lý thuyết vùng năng lượng của chất rắn hiện nay là phổ biến nhất.

Có hai phương pháp chính giải thích bản chất liên kết trong chất rắn là phương pháp cặp điện tử (viết tắt VB - *Valence Bond*) và phương pháp orbital phân tử (viết tắt MO - *Molecular Orbital*). Dưới đây chúng ta nhắc lại một số kết quả chính của phương pháp MO.

3.2.1 Những luận điểm cơ bản của cơ học lượng tử

Nội dung phương pháp MO (quỹ đạo phân tử) như sau: nếu mỗi nguyên tử i được biểu diễn bởi một hàm sóng nguyên tử Ψ_i, thì khi các nguyên tử tương tác tạo thành phân tử, hàm sóng biểu diễn liên kết phân tử từ các nguyên tử Ψ là tổ hợp các hàm sóng nguyên tử riêng biệt.

Theo lý thuyết lượng tử, các electron trong nguyên tử có các mức năng lượng không liên tục (lượng tử hóa). Phương trình Schrödinger mô tả electron trong trường tuần hoàn $V(r)$ là hàm sóng Ψ được viết như sau:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Psi + V(r) = E\Psi$$

$V(r)$ - trường của mạng tinh thể (trường thế),

$V(r)$ - hàm tuần hoàn, tức là $V(r + a) = V(r)$ và $a = n_1a_1 + n_2a_2 + n_3a_3$; n_1, n_2, n_3 là các số nguyên, a_1, a_2, a_3 là các chu kỳ của mạng theo các trục tinh thể.

E - năng lượng toàn phần.

Δ - toán tử Laplace ($\Delta = \frac{\partial^2}{\partial^2 x} + \frac{\partial^2}{\partial^2 y} + \frac{\partial^2}{\partial^2 z}$)

$\overline{h} = \frac{h}{2\pi}$ ($h = 6{,}625.10^{-34}$ $J.s$ hằng số Plank).

Ý nghĩa của hàm sóng là $|\Psi^2| = \Psi^*.\Psi$ cho ta biết xác suất tìm hạt (electron) tại một điểm tọa độ (x, y, z, ε) trong không gian, còn hàm $dW = |\Psi^2|dV$ cho ta biết xác suất xác định hạt trong thể tích nguyên tử dV.

Về mặt toán học không thể giải chính xác phương trình sóng Schrödinger cho hệ nhiều nguyên tử. Nói cách khác, không có phương pháp chung giải phương trình Schrödinger tìm được nghiệm là Ψ. Trong thực tế, chỉ có thể tìm Ψ bằng các phương pháp giải gần đúng. Hàm Ψ được coi là nghiệm tốt khi cho giá trị năng lượng E cực tiểu.

Theo phương pháp MO (*Molecular Orbital* - quỹ đạo phân tử), hàm sóng phân tử Ψ mô tả tương tác electron trong hệ thường được chọn như tổ hợp tuyến tính các hàm sóng Ψ_i của electron thứ i trong hệ, tức là:

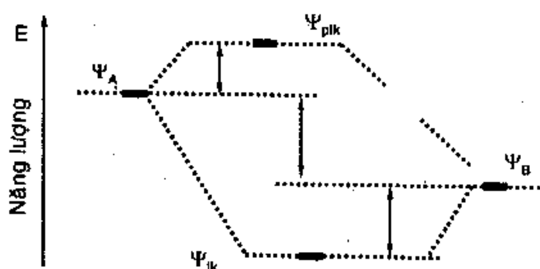
$$\Psi = C_1\Psi_1 + C_2\Psi_2 + ... + C_n\Psi_n = \sum_{i=1}^{n} C_i\Psi_i$$

Theo nguyên lý Pauli, xác suất tìm hạt được đặc trưng bằng bốn số lượng tử (trường hợp chung là n, m, l, s). Với chất rắn, còn phải kể tới cấu trúc tinh thể, do tương tác của N nguyên tử với nhau, bốn số lượng tử đặc trưng cho chất rắn là k_1, k_2, k_3, s_z.

Từ tổ hợp tuyến tính hàm sóng phân tử Ψ giải phương trình Schrödinger thu được hai mức năng lượng:

- Mức cao hơn mức năng lượng các nguyên tử thành phần, là mức phản liên kết (mức năng lượng không tạo liên kết);

- Mức ứng với mức thấp hơn mức năng lượng của các nguyên tử thành phần, là mức liên kết.



Hàm sóng Ψ của phân tử AB như tổ hợp tuyến tính từ các hàm sóng nguyên tử Ψ_A và Ψ_B:

$\Psi = C_A\Psi_A + C_B\Psi_B$. Trong quỹ đạo phân tử Ψ gồm hai phần liên kết (lk) và phản liên kết (plk)

***Hình 3.6** Sơ đồ tạo hàm sóng phân tử (MO) từ hai nguyên tử A và B*

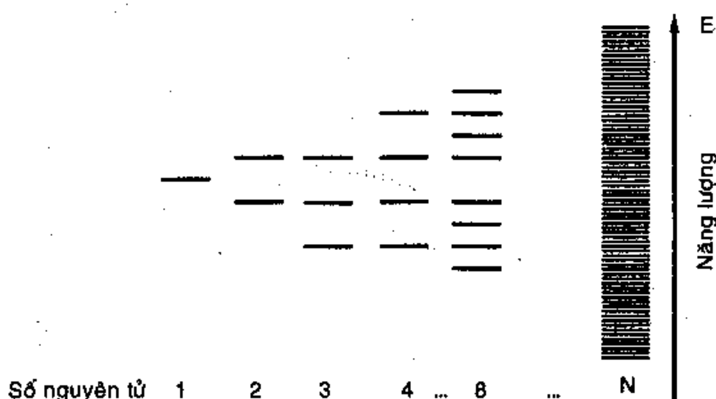
3.2.2 Lý thuyết vùng năng lượng

Như đã trình bày ở trên, khi hai nguyên tử tương tác, sẽ xảy ra sự che phủ giữa các đám mây electron. Cứ mỗi trạng thái năng lượng của nguyên tử sẽ có hai trạng thái năng lượng phân tử:

- Sự **liên kết** xảy ra khi quỹ đạo phân tử có mức năng lượng nhỏ hơn mức năng lượng của quỹ đạo mỗi nguyên tử.

- Khi mức năng lượng quỹ đạo phân tử lớn hơn mức năng lượng quỹ đạo nguyên tử thành phần, không có sự liên kết, ta nói đó là mức năng lượng **phản liên kết.**

- Giữa vùng liên kết và không liên kết là **vùng cấm**, theo nghĩa không có electron nào có năng lượng nằm trong vùng này.



***Hình 3.7** Sơ đồ vùng năng lượng của phân tử kim loại từ N nguyên tử*

Một nguyên tử kim loại khi tham gia liên kết sẽ tạo hai mức năng lượng phân tử E_{lk} và E_{plk}. Do khoảng cách giữa các mức tỷ lệ nghịch với số nguyên tử N, mà N rất lớn ($\sim 10^{23}/cm^3$), sự phân cách giữa hai mức năng lượng quỹ đạo phân tử rất nhỏ ($\sim 10^{-22}eV$), tới mức có thể xem như liên tục.

Nếu số nguyên tử liên kết là 3 thì mức năng lượng phân tử tương ứng cũng sẽ là 3; nếu số nguyên tử liên kết là 4 thì mức năng lượng phân tử tương ứng cũng sẽ là 4; rồi 5, 6, 7... N thì mức năng lượng phân tử tương ứng cũng sẽ là 5, 6, 7... N mức.

Do khoảng cách giữa các mức năng lượng tỷ lệ nghịch với số nguyên tử, mà số nguyên tử là rất lớn (10^{23} *nguyên tử/cm*^{3}), nên khoảng cách giữa hai mức năng lượng phân tử là rất nhỏ, trên thực tế ta coi như vùng liên tục. Trạng thái năng lượng electron ở đây được mô tả cho *toàn bộ electron trong chất rắn* (với các hợp chất hóa học, người ta chỉ chú ý tới trạng thái liên kết của lớp vỏ electron hóa trị). Trường hợp liên kết *N* nguyên tử (ta coi là giống nhau) trong kim loại, sơ đồ tách mức năng lượng như H.3.7.

3.2.3 Sự tạo thành các vùng năng lượng trong tinh thể chất rắn

Sự tương tác mức năng lượng của electron là chung cho tất cả các trạng thái tập hợp của vật chất. Khoảng cách giữa các nguyên tử nói chung không xác định. Điểm khác biệt quan trọng nhất phân biệt trạng thái rắn với những trạng thái tập hợp khác chính là khoảng cách tương tác giữa các nguyên tử. Các chất rắn có khoảng cách tương tác gần, các chất rắn tinh thể lý tưởng có khoảng cách tương tác được coi là cố định giữa các nguyên tử, đó là tham số ô mạng tinh thể.

Ở khoảng cách lớn, giữa các nguyên tử không có tương tác, mỗi nguyên tử mang trạng thái năng lượng đặc trưng riêng của mình. Ở khoảng cách nhất định, có sự tương tác giữa các nguyên tử, tương tác có thể tạo liên kết hoặc không tạo liên kết. Khả năng liên kết được thể hiện qua thước đo năng lượng. Mỗi nguyên tử có miền năng lượng đặc trưng của mình, khi tương tác các miền năng lượng có sự che phủ lẫn nhau, tách thành những trạng thái năng lượng phân tử, tức là các miền năng lượng. Chiều rộng và vị trí các miền năng lượng *do cấu trúc mạng tinh thể* (khoảng cách giữa các nguyên tử) quyết định.

Sự sắp xếp electron vào các vùng năng lượng cũng tương tự sự sắp xếp các electron vào các quỹ đạo phân tử (MO), theo nguyên tắc cơ bản sau:

- Các electron sắp xếp theo mức năng lượng tăng dần

- Nguyên lý Pauli (không có hai electron có cùng bốn số lượng tử).

Như vậy, số electron tối đa trong mỗi miền năng lượng sẽ là:

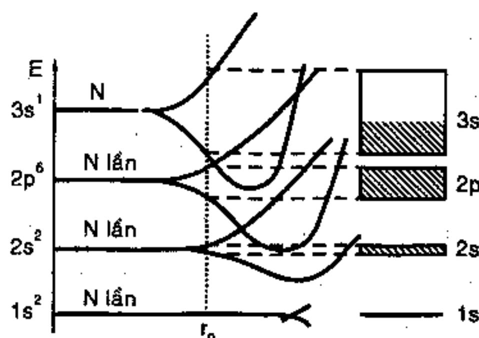
Miền	s	p	d	f
Electron	2N	6N	10N	14N

Về mặt lý thuyết, cấu tạo vùng tinh thể xuất hiện khi giải phương trình Schrödinger. Về mặt thực nghiệm, cũng có thể suy ra lý thuyết vùng: phổ hấp thụ của chất rắn trong miền quang học và tia Rơnghen gồm các dải rộng riêng biệt. Như vậy, các electron của chất rắn chỉ có thể hấp thụ một năng lượng không nhỏ hơn bề rộng của vùng cấm và không lớn hơn khoảng cách giữa đáy của vùng này với lớp trên của vùng khác cao hơn ($h\nu \geq E_{n+1\min} - E_{n\max}$).

1- Vùng cấu trúc tinh thể nguyên tử Na *(H.3.8)*

Cấu hình electron của nguyên tử Na: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$.

Tinh thể Na tạo thành khi các nguyên tử Na ở khoảng cách r_o = 0,366nm. Phân tử Na có vùng năng lượng bao phủ của các electron như sau: dải năng lượng liên kết lớn nhất là 3s tương đương 6,24eV, dải năng lượng liên kết nhỏ nhất là 1s tương ứng $10^{-19}eV$.

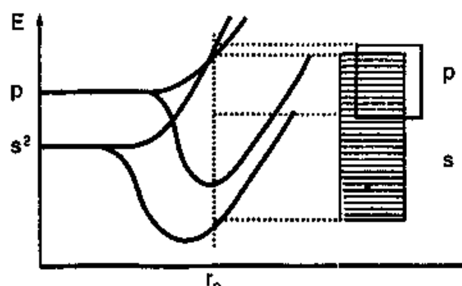


Hình 3.8 *Cấu trúc dải năng lượng của Na*

Mỗi nguyên tử Na có một electron hóa trị 3s, tức là N nguyên tử sẽ có N electron hóa trị. Miền hóa trị s của tinh thể Na mới đầy một nửa, phần còn lại là tự do. Khi có điện trường tác dụng, các electron dễ bị kích thích lên vùng năng lượng tự do, tạo dòng điện.

2- Cấu trúc dải năng lượng các kim loại kiềm thổ *(H.3.9)*

Với các kim loại kiềm thổ, có hiện tượng chồng chất vùng. Vùng hóa trị, vùng dẫn và vùng cấm không có dải phân cách rõ ràng.

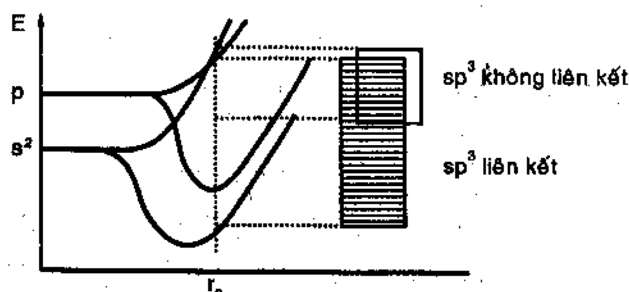


Hình 3.9 *Dải cấu trúc năng lượng của kim loại kiềm thổ*

Ví dụ Mg: cấu hình electron nguyên tử $1s^22s^22p^63s^2$. Trường hợp này, mỗi nguyên tử Mg có hai electron hóa trị 2*s*, miền hóa trị được lấp đầy. Nhưng các dải năng lượng chồng chất lên nhau do dải liên kết của các electron hóa trị (hai electron 3*s*) trải rộng chồng lên mức trên (6 electron 2*p*), nên các electron hóa trị rất dễ chuyển trạng thái, sang vùng tự dẫn. Ở vùng này có thể coi như có 8*N* electron.

3- Cấu trúc dải năng lượng electron tinh thể silic *(H.3.10)*

Cấu hình electron ở trạng thái cơ bản: $1s^22s^22p^63s^23p^2$. Các ion hóa trị *s* và *p* tạo sp^3 liên kết và phản liên kết. Trong đó, dải sp^3 liên kết được lấp đầy bởi 4*N* electron, còn dải sp^3 không liên kết bị bỏ trống. Hai dải phân cách nhau bằng một vùng, gọi là vùng cấm, theo nghĩa không có electron nào trong tinh thể có mức năng lượng tương ứng với những giá trị trong vùng này.



Hình 3.10 *Cấu trúc dải năng lượng electron của Si*

4- Định luật phân bố electron theo trạng thái năng lượng

Hàm phân bố Fermi - Dirắc xác định xác suất f của một electron chiếm chỗ ở một trạng thái năng lượng E:

$$f = \frac{1}{1 + e^{\frac{E - E_F}{kT}}}$$

E - năng lượng ở trạng thái đang xét; E_F - mức năng lượng Fermi

T - nhiệt độ (K); k - hằng số Boltzman.

a) Tại $T = 0$, nếu: $E < E_F$ thì $f = 1$

$E > E_F$ $f = 0$

b) Khi $T > 0$ nếu: $E << E_F$ thì $f \approx 1$

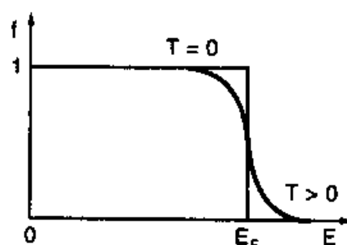
$E >> E_F$ $f \approx 0$

$E \approx E_F$ $0 < f < 1$

c) Khi $(E - E_F) >> kT$, ta có:

$f = e^{\frac{(E_F - E)}{kT}}$ tương ứng với hàm phân bố Boltzman cổ điển.

Mức Fermi có thể hiểu như thế hóa của các electron hoặc năng lượng tự do phần mol. Khó chứng minh điều này, nhưng có thể giải thích theo xác suất tìm hạt trong tất cả các trạng thái W có thể (entropy):



Hình 3.11 *Hàm phân bố Fermi-Dirắc*

$$S = k.lnW$$

Với các hệ tuân theo phân bố Fermi - Dirắc, ta có:

$$W = \prod_i \frac{g_i!}{n_i!}(g_i - n_i)!$$

i - số trạng thái; n_i - số hạt ở trạng thái i

g_i - số trạng thái cùng mức năng lượng.

Bởi vì $f = n_i/g_i$, nên có thể viết:

$$S = k\sum_i g_i \ln\left[1 + \exp\left(\frac{E_F - E_i}{kT}\right)\right] + \frac{E}{T} - \frac{NE_F}{T}$$

$E = \sum_i n_i E_i$ - năng lượng toàn phần, $N = \sum_i n_i$ - tổng số hạt.

Theo định nghĩa thế hóa, có thể viết:

$$\overline{\mu} = \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{P,T} = -T\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{E,V}$$

Tích phân theo N, có:

$\mu = E_F \Rightarrow$ Mức Fermi có ý nghĩa tương đương thế hóa.

5- Giải thích tính dẫn của chất rắn bằng thuyết vùng năng lượng

Ta biết, độ dẫn điện của chất rắn phụ thuộc số lượng electron tự do có thể chuyển động dưới tác dụng của điện trường. Lượng electron tự do càng lớn, tính dẫn càng cao.

Theo quan điểm lý thuyết vùng năng lượng, các electron có thể có những mức năng lượng khác nhau:

Miền hóa trị là miền chứa các electron tạo liên kết (hóa trị),

Miền dẫn là miền các electron không tạo liên kết, linh động có khả năng dịch chuyển tự do tạo dòng điện,

Miền cấm là miền không có electron nào có mức năng lượng tương ứng.

Sự dời chuyển electron từ vùng này sang vùng khác có thể thực hiện nhờ kích thích năng lượng như năng lượng dao động nhiệt, chiếu sáng hoặc trường điện từ...

Với các chất dẫn điện (điển hình là các kim loại) miền hóa trị có thể được lấp đầy hoặc lấp chưa đầy bởi các electron. Miền dẫn liền kề miền hóa trị hoặc trùng vào phần chưa lấp đầy electron của vùng hóa trị. Dưới ảnh hưởng điện trường, các electron dễ bị kích thích chuyển lên những trạng thái năng lượng còn tự do, tạo dòng chuyển động theo hướng điện trường (dẫn điện).

Với các chất cách điện, miền hóa trị và miền dẫn bị phân cách bởi miền cấm với khoảng cách ΔE đủ lớn. Năng lượng kích thích của điện trường không đủ kích thích electron chuyển trạng thái, các electron không thể tự do chuyển động tạo dòng điện.

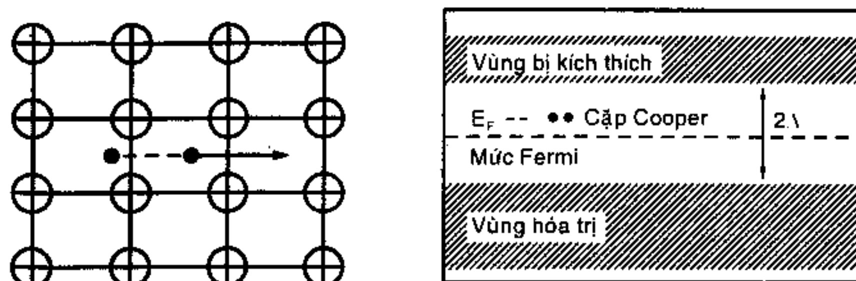
Các chất bán dẫn có cấu tạo miền năng lượng giống chất cách điện, nhưng kích thước vùng cấm tương đối nhỏ. Khi kích thích năng lượng (nhiệt, cơ, điện trường hoặc tạp chất), dễ làm

electron chuyển từ miền hóa trị lên miền dẫn, tạo dòng điện. Thông thường, $\Delta E > 3eV$ với chất cách điện, $\Delta E < 3eV$ với bán dẫn.

6- Giải thích hiện tượng siêu dẫn

Siêu dẫn là hiện tượng điện trở của vật liệu xấp xỉ bằng không ở nhiệt độ bé hơn nhiệt độ tới hạn T_c. Vào năm 1911, Karmerlingh Onnes lần đầu tiên phát hiện hiện tượng siêu dẫn của kim loại thủy ngân (*Hg*) trong môi trường hêli (*He*) lỏng ở nhiệt độ $T_c < 4K$. Hiện tượng siêu dẫn sau đó được phát hiện với nhiều kim loại khác và cả ceramic. Các chất siêu dẫn ở nhiệt độ thấp (4-30*K*) thường là các kim loại. Các chất siêu dẫn ở nhiệt độ (30-155*K*) được coi là siêu dẫn ở nhiệt độ cao. Cho tới nay, các siêu dẫn nhiệt độ cao đều là các ceramic như $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, $Bi_{12}CaSr_2Cu_2O_x$ ... Giải thích bản chất siêu dẫn và tìm ra những chất siêu dẫn mới là hướng nghiên cứu lớn của khoa học hiện đại.

Theo thuyết BCS (viết tắt chữ đầu tên của ba nhà bác học J.Bardeen, L.N. Cooper, J.R.Schriefer - đoạt giải Nobel vật lý 1972), hiện tượng siêu dẫn do tạo cặp electron Cooper. Hiện tượng tạo cặp electron Cooper như sau: ở nhiệt độ $T > T_c$ (T_c: nhiệt độ tới hạn), hai electron đẩy nhau; ở nhiệt độ nhỏ hơn nhiệt độ chuẩn $T < T_c$, hai electron ở mức năng lượng xấp xỉ mức Fermi (E_F) phát xạ và hấp thụ fonon lẫn nhau, kết quả là giữa chúng xuất hiện lực hút lẫn nhau khá lớn tạo nên cặp electron đặc biệt, gọi là cặp Cooper. Khoảng cách giữa các electron cặp Cooper khoảng $10^{-6} \div 10^{-4} cm$.



***Hình 3.12** Vùng năng lượng trong miền dẫn của chất siêu dẫn*

Thời gian tồn tại của các cặp Cooper trong các chất siêu dẫn đủ lớn, có thể coi như một hạt với spin bằng không, khối lượng gấp đôi, điện tích gấp đôi electron và mức năng lượng thấp hơn năng lượng electron tự do. Do xuất hiện liên kết, hàm sóng cặp electron Cooper cũng xen phủ lẫn nhau. Bước sóng De Broglie của cặp Cooper lớn tới mức khi truyền qua các phần tử cấu trúc không hề bị cản trở, điện trở bằng không.

Dùng khái niệm vùng năng lượng, ta có thể hình dung như sau:

- Khi $0 < T < T_c$ trong vùng dẫn của chất siêu dẫn tạo vùng năng lượng giới hạn $2\Delta = 3{,}53kT_c$. Các cặp electron Cooper ở trạng thái năng lượng cho phép Δ dưới mức Fermi.

- Khi $T > T_c$ các electron bị kích thích nhiệt không cặp đôi kiểu Cooper ở trạng thái năng lượng Δ trên mức Fermi.

Tính siêu dẫn còn phụ thuộc rất nhiều vào cấu trúc tinh thể của vật liệu và số electron hóa trị trung bình của các nguyên tử. Tính siêu dẫn của các ceramic ở nhiệt độ cao (T_c 30-155K) như $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ (còn gọi là siêu dẫn "kiểu 1-2-3") được giải thích như sau: ở nhiệt độ >500°C, oxy bay hơi tạo lỗ trống oxy xếp thẳng hàng trong mạng tinh thể, các ion yttri và bary tách lớp riêng khỏi các ion đồng và lỗ trống oxy. Sự sắp xếp thẳng hàng trong cấu trúc của các nguyên tử đồng và lỗ trống oxy hiện nay được coi là cấu trúc cơ sở xuất hiện hiện tượng siêu dẫn.

Sự tồn tại vật chất ở trạng thái siêu dẫn rất đặc biệt, không giống như những trạng thái tồn tại khác của vật chất (như rắn, lỏng, khí và plazma). Vì vậy, người ta xem đây là dạng tồn tại thứ năm của vật chất.

Chương 4

SAI SÓT CẤU TRÚC VÀ ẢNH HƯỞNG CỦA CHÚNG TỚI TÍNH CHẤT TINH THỂ

Phản ứng hóa học là kết quả va chạm dẫn tới chuyển vị trí giữa các phần tử cấu tạo (phân tử, nguyên tử, ion) tạo phân bố, sắp xếp mới. Với chất lỏng và chất khí, va chạm có thể xảy ra trên toàn bộ thể tích bình chứa. Với các chất rắn, vùng phản ứng chỉ có thể từ bề mặt phân chia pha. Trên bề mặt pha rắn, phản ứng xảy ra trước hết tại những vị trí năng lượng dư, ta gọi là các tâm hoạt hóa. Bản chất các tâm hoạt hóa này liên quan chặt chẽ với cấu trúc vật thể rắn. Đó là các vị trí có sai sót trong cấu trúc.

4.1 CÁC SAI SÓT TRONG CẤU TRÚC TINH THỂ

Phần trên, chúng ta đã xét cấu trúc các mạng tinh thể lý tưởng, tức là các mạng trong đó toàn bộ các phần tử cấu tạo nên vật rắn ở các vị trí nút mạng tuân theo qui luật đối xứng, tuần hoàn trong không gian tinh thể. Nhiệt độ 0K được coi là nhiệt độ tại đó các chất điểm nằm ở vị trí nút mạng cân bằng, hoàn toàn không chuyển động. Khi T > 0K các phần tử dao động quanh vị trí nút mạng với biên độ nhất định. Biên độ dao động này là vô cùng bé so với khoảng cách giữa các nguyên tử, ngay cả ở nhiệt độ cao.

Tinh thể thực luôn có những sai khác nhất định so với mạng lý tưởng mà chúng ta xây dựng nên. Tất cả những gì sai lệch, không đúng với mạng lý tưởng ta gọi là sai sót trong cấu trúc tinh thể. Các sai sót có thể ở dạng điểm, đường, mặt hoặc khối.

4.1.1 Hiện tượng sai sót điểm trong cấu trúc

Trong mô hình tinh thể lý tưởng, chúng ta coi các phần tử cấu trúc (nguyên tử, ion) như những chất điểm. Trong các tinh thể thực luôn có những nguyên tử (hoặc ion) có khả năng bật khỏi vị trí cân bằng (ở một nút mạng nào đó) đi vào vị trí giữa các nút mạng, để

lại một vị trí trống ở nút mạng cân bằng cũ. Hiện tượng có những sai lệch ở mức chất điểm (nguyên tử, ion) so với mô hình tinh thể lý tưởng gọi là hiện tượng sai sót điểm trong cấu trúc.

Các sai sót điểm có thể phân làm ba loại:

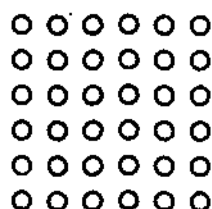
- Sai sót do thành phần hóa không thích hợp và tạp chất,
- Sai sót không tỷ lượng, số lượng sai sót phụ thuộc nhiệt độ và môi trường khí,
- Sai sót kiểu Frenkel và sai sót kiểu Sốtky, số lượng tăng theo nhiệt độ.

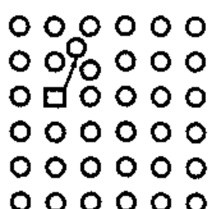
Với ô mạng từ những phần tử cấu trúc cùng loại (mạng kim loại) sai sót chủ yếu là sai sót kiểu Frenkel và Sốtky.

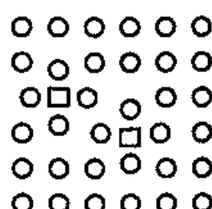
Sai sót Frenkel: nguyên tử dời khỏi nút mạng, xen lẫn giữa mạng để lại ô trống tại vị trí nút mạng.

Sai sót Sốtky: nguyên tử dời khỏi mạng tinh thể, để lại ô trống ở nút mạng.

Sai sót vị trí của các phần tử cấu trúc (nguyên tử, ion) kiểu Frenkel và Sốtky được minh họa trên H.4.1.


Mạng tinh thể lý tưởng


Mạng sai sót kiểu Frenkel


Mạng sai sót kiểu Sốtky

***Hình 4.1** Mạng tinh thể không sai sót và các sai sót kiểu Frenkel và Sốtky*

4.1.2 Sự tồn tại sai sót điểm trong các tinh thể thực khi T > 0K

Khi $T > 0K$, xét về mặt năng lượng, trong các tinh thể luôn tồn tại sai sót điểm, điều này có thể chứng minh như sau:

Gọi số ô trống trong mạng tinh thể là n. Trạng thái bền vững nhiệt động của hệ cân bằng với n lỗ trống tương đương với cực tiểu năng lượng Gibbs:

$$\frac{\partial G}{\partial n} = 0; \;\; \Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Nếu E_S là năng lượng tạo một ô trống Sốtky, có thể viết:

$$\Delta H = n.E_S$$

$$\Delta S = \Delta S_{dd} + \Delta S_{ch} = k.\ln W + n.\Delta S_{ch}$$

ΔS_{ch} - biến đổi entropy dao động và entropy cấu hình, gây nên do sự tạo ô trống trong mạng tinh thể.

k - hằng số Boltzman (k = 1,38062.$10^{-23}$$J/K$)

W - số khả năng có thể (hay xác suất) của n ô trống trong N nút mạng.

$$W = \frac{N!}{(N-n)!\,n!}$$

Trong vật lý chất rắn, thường tính entropy dao động:

$$\Delta S_{dd} \approx 3zk.\ln\frac{\nu}{\nu_1}$$

z - trị số xấp xỉ số lỗ trống nguyên tử trong khoảng tần số dao động từ ν tới ν_1.

Theo công thức tính xấp xỉ Sterling: x! ≈ xlnx – x, có thể viết:

$$\ln W = N\ln N - (N-n)\ln(N-n) - n\ln n$$

Thay vào công thức tính ΔG ở trên, ta có:

$$\Delta G = k.\ln W + n.\Delta S_{ch} =$$

$$= nE_S - nT\Delta S_{dd} + kT\,[(N-n)\ln(N-n) + n\ln n - N\ln N]$$

Lấy vi phân ΔG theo n, ta có:

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial n} = E_S - T\Delta S_{dd} + kT\ln\frac{n}{N-n}$$

Kết hợp với giả thiết ban đầu, khi cân bằng $\frac{\partial G}{\partial n} = 0$, có thể tính số lỗ trống n:

$$n = N\exp\left(\frac{\Delta S_{dd}}{k}\right)\exp\left(-\frac{E_S}{kT}\right)$$

$$\frac{n}{N} = \exp\left(\frac{\Delta S_{dd}}{k}\right)\exp\left(-\frac{E_S}{kT}\right) = A\exp\left(-\frac{E_S}{kT}\right)$$

chính là nồng độ sai sót trong tinh thể.

Rõ ràng khi $T > 0 \Rightarrow n > 0$ (đ.p.c.m).

Nói cách khác, luôn tồn tại sai sót điểm trong các tinh thể thực.

Ví dụ 4.1 Tinh thể *Ge* có $(v/v_l) = 1,2$; $z = 4$; $A = 1,2^{12} = 9$ và $E_S = 2,18eV = 3,5.10^{-19}J$ (phần lớn các tinh thể $A \approx 10$; $1eV < E_S < 2$). Tính nồng độ sai sót trong tinh thể Ge tại 1000*K*.

Giải

$$\frac{n}{N} = A\exp\left(-\frac{E_S}{kT}\right) \Rightarrow \lg\left(\frac{n}{N}\right) = \lg A - \left(\frac{E}{2,3.kT}\right) =$$

$$= \lg 9 - \frac{E_S}{2,3.kT} = \lg 9 - \frac{3,5.10^{-19}}{2,3 \times 1,38062.10^{-23} \times 1000} \approx -10$$

$$\frac{n}{N} = 10^{-10}$$

Sai sót Frenkel (lỗ trống và sai sót lẫn) có thể tính theo công thức sau:

$$\frac{n_i}{N} = \frac{n_V}{N} = A\exp\left(-\frac{E_F}{RT}\right)$$

E_F - năng lượng tạo cặp sai sót ($E_F = E_i + E_V$).

4.2 NGHIÊN CỨU TƯƠNG TÁC SAI SÓT THEO MÔ HÌNH PHẢN ỨNG HÓA HỌC

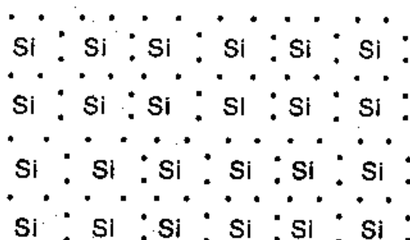
Ngoài các sai sót kiểu Frenkel và Sốtky, còn những dạng sai sót chỉ ở mức electron. Trong cơ học lượng tử, ta biết các electron không định vị trong không gian cấu trúc. *Ở mức độ này, không thể dùng khái niệm chất điểm hình học cố định mang tính đối xứng, tuần hoàn.* Ta có thể dùng các khái niệm về phản ứng hóa học mô tả các hiện tương sai sót trong tinh thể, cũng như trong vật chất nói chung.

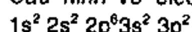
Phương pháp xem xét tất cả các hiện tượng biến đổi trong cấu trúc tinh thể như những phản ứng hóa học về hình thức, sử dụng những công cụ hóa học như phương trình phản ứng, nồng độ, hằng số cân bằng... được gọi là phương pháp "giả hóa học". Cái nhìn tinh thể từ góc độ hóa học tỏ ra rất hiệu quả để mô tả quá trình biến đổi trong chất rắn.

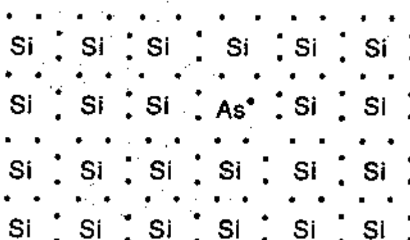
4.2.1 Sai sót điện tử, sự tạo vật liệu bán dẫn

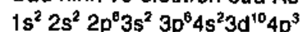
Sai sót điện tử là sự khác biệt cấu trúc lớp vỏ điện tử ngoài cùng (thừa hoặc thiếu electron) so với lớp vỏ liên kết bền vững.

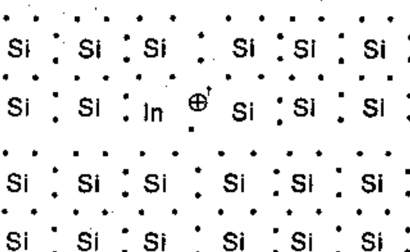
Sai sót điện tử là hệ quả tất yếu của sai sót nguyên tử (hoặc ion) khi có lẫn tạp chất. Xét trường hợp tạo bán dẫn n hoặc p trên cơ sở đơn tinh thể silic:

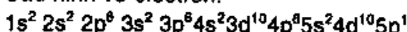


a) Đơn tinh thể silic
Cấu hình vỏ electron nguyên tố Si:

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$
Theo quan niệm cổ điển có 4e⁻ hóa trị ở lớp vỏ ngoài cùng.
Liên kết tạo nên bởi dùng chung 4e⁻ tạo lớp vỏ 8e⁻ (bền vững)



b) Có tạp chất As, phân nhóm V(A).
Cấu hình vỏ electron của As:

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^3$
Theo quan điểm cổ điển có 5e⁻ lớp vỏ ngoài cùng. Chỉ có 4e tham gia liên kết (dùng chung). Electron còn tự do khi có điện trường dịch chuyển tạo dòng điện.
Bán dẫn kiểu n (negative)..



c) Tạp chất In, phân nhóm III (A)
Cấu hình vỏ electron:

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^1$
Theo quan điểm cổ điển có 3e⁻ lớp vỏ ngoài cùng. Khi tham gia liên kết còn thiếu 1e⁻. Vị trí thiếu là lỗ trống dương hơn (+). Khi có điện trường, dòng e⁻ chuyển động "lấp" lỗ trống, tương đương với dòng lỗ trống chuyển theo chiều ngược lại.
Bán dẫn kiểu p (positive)

Hình 4.2 Sơ đồ giải thích bán dẫn do tạp chất tạo sai sót điện tử
a) Tinh thể Si; b) Bán dẫn n; c) Bán dẫn p

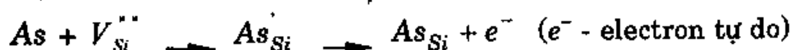
4.2.2 Ký hiệu các sai sót điểm

Các sai sót điểm trong tinh thể ở mức nguyên tử, ion hoặc sai sót ở mức electron, sự liên quan giữa chúng có thể xem xét trong một hệ thống ký hiệu thống nhất, nhờ các khái niệm của hóa học tinh thể.

Ví dụ 4.2 Mô tả tương tác các sai sót điểm như các phản ứng hóa học

1- Trên H.4.2, tinh thể Si lý tưởng chỉ gồm các nguyên tử silic ở vị trí cân bằng, ta viết các nguyên tử silic ở vị trí cân bằng Si_{Si}^{x}. Nếu trong tinh thể có những lỗ trống tại vị trí nguyên tử silic, ta viết $V_{Si}^{\bullet\bullet\bullet\bullet}$ (lỗ trống Si có điện tích hiệu dụng +4).

Tạp chất As thay thế trong lỗ trống trong mạng tinh thể silic, quá trình được mô tả như sau:



$$As + V_{Si}^{\bullet\bullet} \longrightarrow As_{Si}^{\bullet} \longrightarrow As_{Si} + e^{-} \quad (e^{-}\text{ - electron tự do})$$

Nguyên tử As "tương tác" với lỗ trống $V_{Si}^{\bullet\bullet\bullet\bullet}$, kết quả là nguyên tử As thay thế vào nút mạng, làm dư một electron tự do.

2- Với hệ hai cấu tử MX, mỗi nguyên tử có thể có hai dạng sai sót: M_X và M_i; X_M và X_i (sai sót lẫn hoặc xen giữa mạng). Sai sót lẫn có thể do phản ứng "giả hóa học" trao đổi vị trí tạo sai sót *phản cấu trúc*:

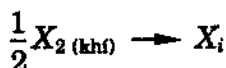


$$M_M + X_X \longrightarrow M_X + X_M$$

Trong các phản ứng "giả hóa học", chỉ một phần nào đó các vị trí bị thay thế, chứ không phải tất cả các vị trí bị thay thế theo tỷ lượng 1:1.

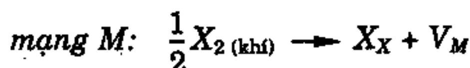
3- Trong pha khí, có thể xuất hiện sai sót lẫn theo sơ đồ:

- *Nguyên tử X xen vào giữa nút mạng*



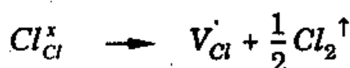
$$\frac{1}{2}X_{2\,(\text{khí})} \longrightarrow X_i$$

- *Nguyên tử X vào vị trí nút mạng và tạo một lỗ trống trong ô mạng M:*



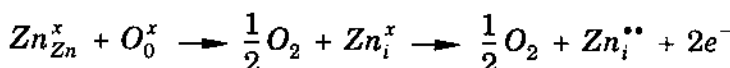
$$\frac{1}{2}X_{2\,(\text{khí})} \longrightarrow X_X + V_M$$

4- Tinh thể NaCl lý tưởng bao gồm: Na_{Na}^{x}, Cl_{Cl}^{x} *(các nguyên tử Na và Cl đều ở vị trí nút mạng, không có các điện tích dư ở bất kỳ vị trí nào)*. Khi bị kích thích (đốt nóng), một số phần tử khí Cl_2 tách khỏi tinh thể, để lại lỗ trống $V_{Cl}^{\bullet}$ với điện tích hiệu dụng âm (tâm mầu $V_{Cl}^{\bullet}$ dạng F). Quá trình có thể mô tả bằng phương trình "giả hóa học" sau:



$$Cl_{Cl}^{x} \longrightarrow V_{Cl}^{\bullet} + \frac{1}{2}Cl_2\uparrow$$

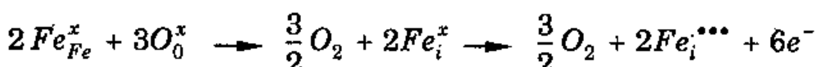
5- Sự tạo sai sót trong tinh thể oxit kẽm có thể biểu diễn nhờ sơ đồ sau:



$$Zn_{Zn}^{x} + O_{0}^{x} \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + Zn_i^{x} \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + Zn_i^{\bullet\bullet} + 2e^-$$

Như vậy, quá trình tạo sai sót trong mạng tinh thể oxit kẽm là quá trình tạo một nguyên tử oxy, nguyên tử Zn ở vị trí nút mạng có điện tích hiệu dụng +2 và hai electron tự do.

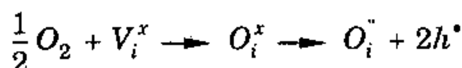
6- Quá trình tạo sai sót trong tinh thể hematit $Fe_{2+\xi}O_3$:



$$2Fe_{Fe}^{x} + 3O_{0}^{x} \rightarrow \frac{3}{2}O_2 + 2Fe_i^{x} \rightarrow \frac{3}{2}O_2 + 2Fe_i^{\bullet\bullet\bullet} + 6e^-$$

Sự tương tác giữa một nguyên tử ở vị trí cân bằng Fe_{Fe}^{x} với ba nguyên tử ở vị trí cân bằng $\frac{3}{2}O_2$ trước hết làm các nguyên tử Fe_{Fe}^{x} tạo sai sót xen giữa mạng Fe_i^{x} sau đó tạo sai sót hai nguyên tử $Fe_i^{\bullet\bullet\bullet}$ giữa nút mạng và $6e^-$ tự do.

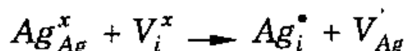
7- Sự tạo sai sót trong tinh thể oxit uran $UO_{2+\gamma}$:



$$\frac{1}{2}O_2 + V_i^{x} \rightarrow O_i^{x} \rightarrow O_i^{''} + 2h^{\bullet}$$

Vị trí lỗ trống trong ô mạng tinh thể thường là các kim loại chuyển tiếp, với oxit uran là U^{5+}. Trong mạng $UO_{2+\gamma}$ cứ mỗi ion lẫn O'' có hai lỗ trống (hai ion U^{5+}). Như vậy, khác với các ion kim loại lẫn là các tâm cho electron (*donor*), ví dụ như $Zn_i^{\bullet\bullet}$ trong tinh thể $Zn_{1+\delta}O$, các nguyên tử phi kim là các chất nhận, giữ electron và tạo lỗ trống.

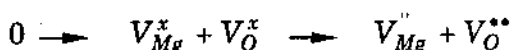
8- Sự tạo sai sót trong tinh thể AgCl:



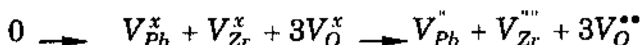
$$Ag_{Ag}^{x} + V_i^{x} \rightarrow Ag_i^{\bullet} + V_{Ag}^{'}$$

Khi bị đốt nóng, một phần ion Ag bị kích thích chuyển vào vị trí giữa các nút mạng, tạo tâm cho electron.

9- Sự tạo sai sót từ tinh thể lý tưởng MgO và $PbZrO_3$ biểu diễn theo sơ đồ:



$$0 \rightarrow V_{Mg}^{x} + V_O^{x} \rightarrow V_{Mg}^{''} + V_O^{\bullet\bullet}$$



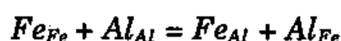
$$0 \rightarrow V_{Pb}^{x} + V_{Zr}^{x} + 3V_O^{x} \rightarrow V_{Pb}^{''} + V_{Zr}^{''''} + 3V_O^{\bullet\bullet}$$

Từ tinh thể lý tưởng MgO xuất hiện một lỗ trống $V_{Mg}^{''}$ và một lỗ trống $V_O^{\bullet\bullet}$. Từ tinh thể lý tưởng $PbZrO_3$ xuất hiện lỗ trống $V_{Pb}^{''}$ (điện tích –2), $V_{Zr}^{''''}$ (tổng điện tích –4) và ba lỗ trống $3V_O^{\bullet\bullet}$(tổng điện tích +6). Mạng có điện tích cân bằng.

4.2.4 Cân bằng sai sót trong tinh thể hệ hai cấu tử

Quá trình biến đổi nồng độ sai sót được mô tả như quá trình "giả hóa học". Vì vậy, tất cả những khái niệm về cân bằng hóa học đều có thể ứng dụng trong trường hợp này.

Với tinh thể FeAl, nồng độ sai sót phản cấu trúc có thể mô tả như sau:



$$Fe_{Fe} + Al_{Al} = Fe_{Al} + Al_{Fe}$$

Hằng số cân bằng của phản ứng:

$$K_{cb} = \frac{[Fe_{Al}].[Al_{Fe}]}{[Fe_{Fe}].[Al_{Al}]} = [Fe_{Al}].[Al_{Fe}]$$

Do: $[Fe_{Al}] << 1$

$[Al_{Fe}] << 1$

Nên: $[Fe_{Fe}] = 1 - [Fe_{Al}] \approx 1$

$[Al_{Al}] = 1 - [\, Al_{Fe}] \approx 1$

Phản ứng "giả hóa học" mô tả sự tạo sai sót trong các tinh thể lý tưởng tỷ lượng MX:

$0 = V_M^x + V_X^x$ hằng số cân bằng $K_S = [V_M^X].[V_X^x]$

$$V_M^x = V_M^{'} + h^{\bullet} \qquad K_a = \frac{[V_M^{'}].p}{[V_M^x]}$$

$$V_X^x = V_X^{\bullet} + e^- \qquad K_b = \frac{[V_X^{\bullet}].n}{V_X^x}$$

$$0 = e^- + h^{\bullet} \qquad K_i = n.p$$

n và *p* - nồng độ lỗ trống âm (negative, electron) và lỗ trống dương (*pozitive*) tương ứng.

K_S, K_a, K_b và K_i - hằng số cân bằng quá trình tạo sai sót Sốtky, cho, nhận và sai sót electron tương ứng

0 - ký hiệu tinh thể không sai sót (lý tưởng).

Cộng 3 phương trình ban đầu lại, ta có:

$0 = V_M^{'} + V_X^{\bullet}$ và hằng số cân bằng tổng $K_S^{'} = [V_M^{'}].[V_X^{\bullet}]$

Để trung hòa điện tích và cân bằng nút mạng trong tinh thể MX được biểu diễn bằng các phương trình sau:

$$n + [V_M^{'}] = p + [V_X^{\bullet}]$$

$$[M_M^x] + [V_M^x] + [V_X^{'}] = [X_X^x] + [V_X^x] + [V_X^{\bullet}]$$

Dùng hiệu số nồng độ δ biểu diễn xu hướng tạo hợp chất không tỷ lượng

$$\delta = [M_M^X] - [X_X^x] = [V_X^x] + [V_X^{\bullet}] - [V_M^x] - [V_M^{'}]$$

Cân bằng tinh thể với pha khí được biểu diễn bởi phương trình:

$$\frac{1}{2}X_2 = X_X^x + V_M^X$$

$$K_{X_2V} = \frac{[X_X^x].[V_M^x]}{P_{X_2}^{1/2}} \approx \frac{[V_M^X]}{P_{X_2}^{1/2}}$$

Phương pháp Broyer:

Để biểu diễn các loại sai sót tinh thể bằng đồ thị, có thể dùng phương pháp Broyer. Theo phương pháp này, ta xác lập đồ thị của các hàm số:

$$\ln[i] = f(\ln R)$$

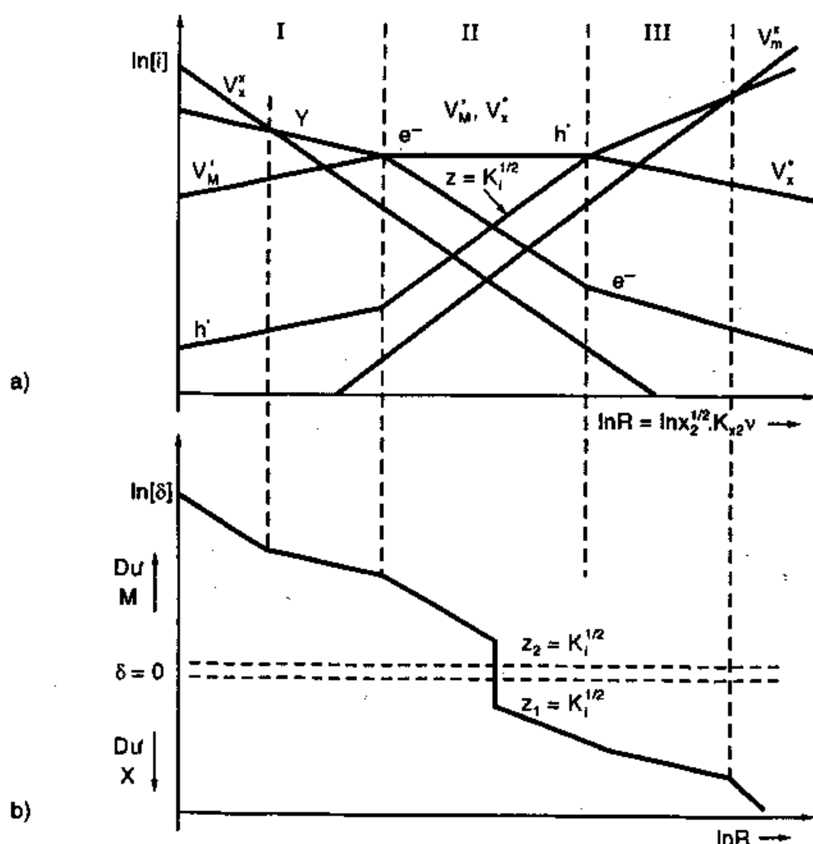
$$\ln\delta = f(\ln R)$$

$R = K_{X2V}.P_{X_2}^{1/2}$;

$[i]$ - nồng độ sai sót kiểu i ($V_M^X, V_M^{'}, V_X^x, V_X^{\bullet}, e^-, h^{\bullet}$);

p - nồng độ lỗ trống.

Khảo sát tinh thể bán dẫn: $K_S^{'} > K_i > K_S$:



***Hình 4.3** Sự phụ thuộc nồng độ sai sót điểm (a) và hệ số không tỷ lượng (b) của tinh thể MX vào áp suất hơi của cấu tử bay hơi trong pha khí, khi $K'_S > K'_I > K_S$*

a- Từ phương trình cân bằng pha khí - kim loại $\frac{1}{2}X_2 = X_X^x + V_M^X$ có thể thấy:

- Nồng độ lỗ trống kim loại $[V_M^x]$ rất nhỏ vì áp suất riêng phần P_X của kim loại trong pha khí nói chung thường rất nhỏ,

- Nồng độ lỗ trống pha phi kim $[V_X^x]$ lại rất lớn.

b- Theo phương trình $V_X^x = V_X^\bullet + e^-$ có thể thấy:

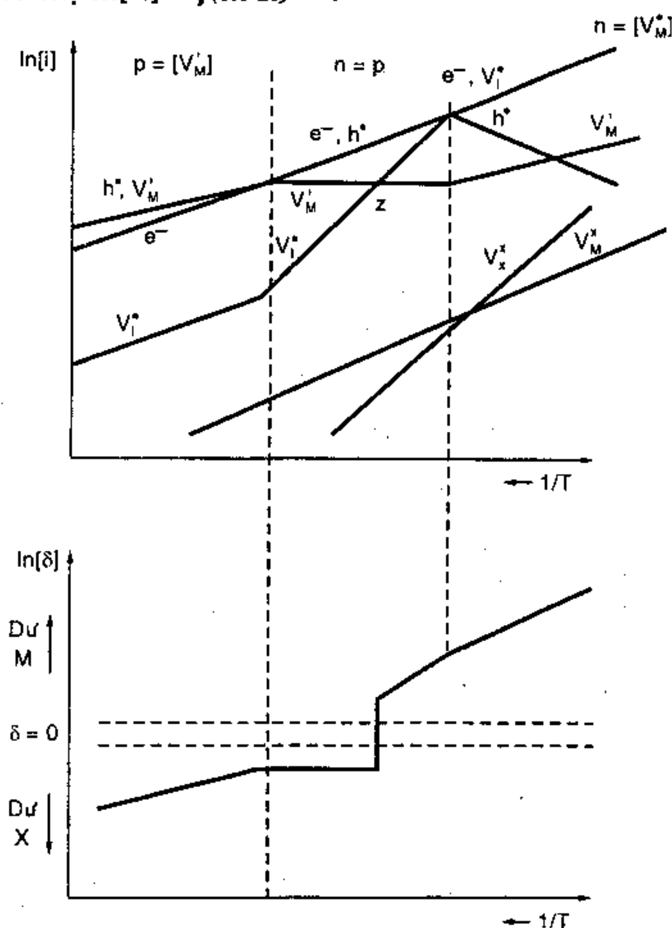
- Nồng độ lỗ trống phi kim $[V_X^\bullet]$ với điện tích dương và electron tự do e^- cao thì $n \approx [V_X^\bullet]$ (nồng độ electron xấp xỉ bằng nồng độ lỗ trống phi kim).

c- Từ phương trình $0 = V_M^x + V_X^x$ và $K_{X_2V} = \dfrac{[X_X^x].[V_M^x]}{P_{X_2}^{1/2}} \approx \dfrac{[V_M^X]}{P_{X_2}^{1/2}}$

có thể có: $[V_M^{'}] \approx R$; $[V_M^x] \approx R^{-1}$

$$n \approx R^{-\frac{1}{4}}; \quad p \approx R^{\frac{1}{2}}; \quad [V_M^x] \approx R^{\frac{1}{2}}$$

Trên đồ thị ln[i] = f(ln R)



Hình 4.4 *Sự phụ thuộc nồng độ sai sót điểm (a) và hệ số không tỷ lượng (b) của tinh thể MX vào 1/T, trong trường hợp $K_i > K'_S > K_S$, P_{X2} = const và giá trị năng lượng quá trình mất trật tự (kJ/mol) là:*

$E_i = 20$; $E_a = 1,0$; $E'_S = 80$; $E_{X2V} = 10$

- Ở khoảng đầu tiên (H.4.4) (miền $1/T$ nhỏ, nhiệt độ tương đối cao và giá trị P_{X_2} thấp, $[V_X^{\bullet}]$ và n giảm, (hệ số góc nghiêng tgα = −1/2) và p tăng (tgα = +1/2).

- Khi tăng áp suất riêng phần cấu tử phi kim P_{X_2}(tức là R tăng) thì nồng độ [c] trở nên cân bằng với n và sau đó lớn hơn n.

- Khi $[V_M^{'}] = [V_M^{\bullet}]$ nếu P_{X_2} tiếp tục tăng sẽ làm tăng đáng kể nồng độ lỗ trống với tgα = 1, sau đó $[[V_M^{\bullet}]$ và $[V_M^{'}]$ sẽ trở thành sai sót chủ yếu.

Trên đồ thị lnδ = lnR

- Đồ thị H.4.4 có hai phần: phần tỷ lượng và phần không tỷ lượng (dư kim loại hoặc phi kim).

Theo phương trình

$$\delta = [M_M^X] - [X_X^x] = [V_X^x] + [V_X^{\bullet}] - [V_M^x] - [V_M^{'}]$$

- Phần chuyển trạng thái từ dư M sang dư X xảy ra tại điểm $n = p = K_i^{1/2}$. Điểm chuyển có một bước nhảy, bởi vì δ trong khoảng R rất hẹp có bước nhảy từ giá trị:

Dương z_2: $+\delta = K_i^{1/2}$ tới giá trị âm z_1: $-\delta = K_i^{1/2}$.

- Với các tinh thể bán dẫn n $(K_i > K_S^{'})$, về mặt nhiệt động không có sự khác nhau nhiều giữa hệ số không tỷ lượng kiểu Sốtky $(\delta > K_S^{'})$ và Frenkel $(\delta > K_F^{'})$.

- Khi δ > 0 tinh thể có tính dẫn electron, còn khi δ < 0 dẫn lỗ trống. Bước chuyển tính dẫn $n - p$ xảy ra tại điểm z. Với các tinh thể bền vững nhiệt động, việc dư một cấu tử không làm biến đổi tính dẫn.

Trên đồ thị ln [i] = f (1/T) và đồ thị ln δ = f (1/T)

Khảo sát tinh thể bán dẫn

$K_i > K_S^{'} > K_S$: *tinh thể bán dẫn electron*

$K_S^{'} > K_i > K_S$: *tinh thể bán dẫn ion*

Khi P_{X_2} = *const*, sự biến đổi nhiệt độ dẫn tới việc biến đổi tất cả các loại sai sót điểm và sự không tỷ lượng của tinh thể. Đây là tính chất cần chú ý khi tổng hợp các vật liệu với những tính chất phụ thuộc vào sai sót trong cấu trúc. Ở một số khoảng nhiệt độ

khác với điểm z, tính không tỷ lượng của tinh thể biến đổi mạnh từ giá trị dương z_1 tới giá trị âm z_2 bằng khoảng cách δ, vì bước nhảy δ được xác định bởi các hằng số mất trật tự riêng ($K_S^{'}$ với tinh thể bán dẫn electron hoặc K_i với tinh thể tính dẫn ion).

4.2.4 Cân bằng sai sót trong hệ ba cấu tử

Tương tự như trên, cần xác định sự phụ thuộc sai sót trong cấu trúc phụ thuộc thành phần, áp suất và nhiệt độ. Ta xét hệ tương đối đơn giản về sự tạo sai sót cấu trúc tinh thể $\beta - Al_2O_3$ trong dung dịch rắn $NaAl_{11}O_{17}$.

Phương trình giả hóa học về các phản ứng tạo sai sót có thể và sự tương ứng giữa nồng độ sai sót điểm:

$$Na_{Na}^{x} + V_i^{x} = Na_i^{\bullet} + V_{Na}^{'}\,; \quad K_1 = [Na_i^{\bullet}].[V_{Na}^{'}] \quad (1)$$

$$0 = e^{-} + h^{\bullet}\,; \qquad K_2 = n.p \quad (2)$$

$$17Na_2O = Na_{Na}^{x} + 17O_0^{x} + 33Na_i^{\bullet} + 11V_{Al}^{'''}\,; \; K_3 = [Na_i^{\bullet}].[V_{Al}^{'''}].a_{Na_2O}^{-17} \quad (3)$$

$$\frac{17}{2}O_2 = 17O_O^{x} + 11V_{Al}^{'''} + V_{Na}^{'} + 34h^{\bullet}\,; \; K_4 = [V_{Al}^{'''}]^{11}.[V_{Na}^{'}]P^{17}.P^{-\frac{17}{2}} \quad (4)$$

Về mặt năng lượng, phương trình (1) biểu diễn khả năng chuyển các ion Na^+ từ các vị trí cân bằng vào vị trí nút mạng lớn nhất.

Phương trình (2) là sự mất trật tự trong cấu trúc của các electron. Trong mọi trường hợp $K_1 >> K_2$.

Phương trình (3), ký hiệu a_{Na_2O} là hoạt độ của Na_2O trong dung dịch rắn (thành phần biến đổi). Phương trình này cũng chỉ rõ sự dư Na_2O so với hợp chất tỷ lượng $NaAl_{11}O_{17}$. Trong trường hợp này, tương ứng với cấu trúc đã cho, người ta cho rằng điện tích dương của $Na_i^{\bullet}$ bù cho điện tích âm của lỗ trống kim loại $V_{Al}^{'''}$.

Phương trình (4) biểu diễn sự cân bằng của tinh thể β - Al_2O_3 với oxy của môi trường, trong thực tế, người ta thấy $K_3 >> K_4$.

Theo điều kiện cân bằng tĩnh điện trong tinh thể, có thể viết:

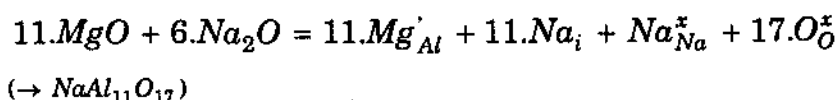
$$[Na_i^{\bullet}] + p = n + 3.[V_{Al}^{'''}] + [V_{Na}^{'}]$$

Hệ phương trình có các biến số là:

$$n, p, [Na_i^{\bullet}], [V_{Na}^{'}], [V_{Al}^{'''}], a_{Na_2O}, T, P, P_{O_2}$$

Dùng phương pháp tính xấp xỉ, có thể tính được nồng độ sai sót điểm như một hàm của bất kỳ một tham số trạng thái nào trong điều kiện hai tham số trạng thái khác không đổi.

Trên biểu đồ pha, khi xét miền bền vững của β - Al_2O_3 có thể suy ra rằng khi thêm Na_2O, hoạt độ a_{Na_2O} sẽ dẫn tới sự tăng tính dẫn ion. Dự đoán này phù hợp với những kết quả thực nghiệm. Tuy nhiên, kích thước giới hạn của vùng đồng thể không cho phép làm tăng tính dẫn của β - Al_2O_3 do tính không tỷ lượng. Khi dùng các phụ gia có thể điều chỉnh tính dẫn, ví dụ thêm MgO. Các ion Mg^{2+} sẽ chiếm các vị trí nút mạng của các ion Al^{3+}, tạo sai sót $Mg_{Al}^{'}$. Các ion Na^+ sẽ có tác dụng cân bằng điện tích mạng lưới. Phản ứng "giả hóa học" có thể mô tả như sau:

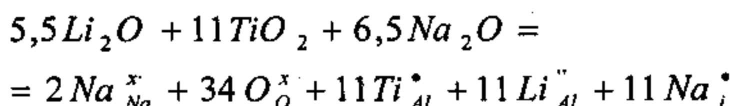


$$11.MgO + 6.Na_2O = 11.Mg_{Al}^{'} + 11.Na_i + Na_{Na}^{x} + 17.O_O^{x}$$

$(\rightarrow NaAl_{11}O_{17})$

Trong chất rắn, người ta thường sử dụng kỹ thuật điều chỉnh tính dẫn bằng các tạp chất. Có thể chia làm hai loại tạp chất: ***cho*** (*donor*) electron và ***nhận*** electron (*aceptor*).

Với β - Al_2O_3 có thể dùng cặp tạp chất như $Li_2O + TiO_2$:



$$5{,}5Li_2O + 11TiO_2 + 6{,}5Na_2O =$$
$$= 2Na_{Na}^{x} + 34O_O^{x} + 11Ti_{Al}^{\bullet} + 11Li_{Al}^{''} + 11Na_i^{\bullet}$$

Nhờ điện tích trái dấu của các tạp chất, người ta thấy khi cùng có mặt nhiều loại tạp chất sự hòa tan của tạp chất tăng một cách đáng kể.

Việc sử dụng nhiều nguyên liệu (phụ gia) oxit trong trường hợp chung thường làm tăng nồng độ sai sót, giảm nhiệt độ xuất hiện pha lỏng trong hệ, dễ tạo pha thủy tinh. Một số dạng biến đổi trật tự sai sót điểm và enthalpy của chúng được tóm tắt trong bảng 4.1.

***Bảng 4.1** Một số dạng sai sót điểm trong các tinh thể và enthalpy của biến đổi*

Hợp chất	Dạng sai sót	ΔH (*kJ/mol*)
(1)	(2)	(3)
AgCl	$Ag_{Ag}^{x} + V_i^{x} \rightarrow V'_{Ag} + Ag_i^{\bullet}$	140
β - Ag	$Ag_{Ag}^{x} + V_i^{x} \rightarrow V'_{Ag} + Ag_i^{\bullet}$	68
BaF_2	$F_F^{x} + V_i^{x} \rightarrow V_F^{\bullet} + F'_i$	180
BaO	$0 \rightarrow V''_{Ba} + V_O^{\bullet\bullet}$	390
CaF_2	$F_F^{x} + V_i^{x} \rightarrow V_F^{\bullet\bullet} + F''_i$	260
CaO	$0 \rightarrow V''_{Ca} + V_O^{\bullet\bullet}$	390
CdS	$Cd_{Cd}^{x} + V_i^{x} \rightarrow V''_{Cd} + Cd_i^{\bullet\bullet}$	390
CsF	$0 \rightarrow V'_{Cs} + V_F^{\bullet}$	190
γ - CuI	$0 \rightarrow V'_{Cu} + V_I^{\bullet}$	220
γ - CuI	$0 \rightarrow V'_{Cu} + V_I^{\bullet}$	190
Cu_2O	$0 \rightarrow 2V_{Cu}^{x} + V_O^{x}$	380
HfO_2	$0 \rightarrow V''''_{Hf} + 2V_O^{\bullet\bullet}$	140
KCl	$0 \rightarrow V'_K + V_{Cl}^{\bullet}$	220
KF	$0 \rightarrow V'_K + V_F^{\bullet}$	210
LaF_3	$F_F^{x} + V_i^{x} \rightarrow V_F^{\bullet} + F'_i$	7
LiF	$0 \rightarrow V'_{Li} + V_F^{\bullet}$	240
LiI	$0 \rightarrow V'_{Li} + V_I^{\bullet}$	120
MgO	$0 \rightarrow V''_{Mg} + V_O^{\bullet\bullet}$	350
NaCl	$0 \rightarrow V'_{Na} + V_{Cl}^{\bullet}$	–
NaI	$0 \rightarrow V'_{Na} + V_I^{\bullet}$	160
$PbBr_2$	$0 \rightarrow V''_{Pb} + 2V_{Br}^{\bullet}$	140
$PbCl_2$	$0 \rightarrow V''_{Pb} + 2V_{Cl}^{\bullet}$	150
PbS	$0 \rightarrow V''_{Pb} + V_S^{\bullet\bullet}$	260
PbS	$0 \rightarrow V_{Pb}^{x} + V_S^{x}$	280

Bảng 4.1 (tiếp theo)

(1)	(2)	(3)
RbCl	$0 \rightarrow V_{Rb}' + V_{Cl}^{\bullet}$	200
RbI	$0 \rightarrow V_{Rb}' + V_{I}^{\bullet}$	180
$SrCl_2$	$Cl_{Cl}^{x} + V_{Cl}^{x} \rightarrow Cl_{i}' + V_{Cl}^{\bullet}$	160
SrF_2	$F_{F}^{x} + V_{i}^{x} \rightarrow V_{F}^{\bullet} + F_{i}'$	190
SrF_2	$0 \rightarrow V_{Sr}'' + 2V_{F}^{\bullet}$	170
SrO	$0 \rightarrow V_{Sr}'' + 2V_{O}^{\bullet\bullet}$	390
Ta_2O_5	$0 \rightarrow O_{i}'' + V_{O}^{\bullet\bullet}$	–
"TiO"	$0 \rightarrow V_{Ti} + V_{O}$	–
TlCl	$0 \rightarrow V_{Tl}' + V_{Cl}^{\bullet}$	130
TlI	$Tl_{Tl}^{x} + V_{i}^{x} \rightarrow Tl_{i}^{\bullet} + V_{Tl}'$	20
ThO_2	$0_{O}^{X} \rightarrow O_{i}'' + V_{i}^{\bullet\bullet}$	–
VO_2	$O_{O}^{X} + V_{i}^{X} \rightarrow V_{O}^{\bullet\bullet} + O_{i}''$	390
ZnO	$Zn_{Zn}^{x} + V_{i}^{x} \rightarrow Zn_{i}^{\bullet} + V_{Zn}'$	410
ZnS	$0 \rightarrow V_{Zn}'' + V_{S}^{\bullet\bullet}$	480
Al_2SiO_5	$Al_{Al}^{3+} + Si_{Si}^{4+} \rightarrow Al_{Si}^{3+} + Si_{Al}^{4+}$	66,9
$CoAl_2O_4$	$Co_{A}^{2+} + Al_{B}^{3+} \rightarrow Co_{B}^{2+} + Al_{A}^{3+}$ (*)	56,5
$CoFe_2O_4$	$Co_{B}^{2+} + Fe_{A}^{3+} \rightarrow Co_{A}^{2+} + Fe_{B}^{3+}$ $Co_{B}^{2+} + Fe_{B}^{3+} \rightarrow Co_{B}^{3+} + Fe_{B}^{2+}$	8 10,9
$CoGa_2O_4$	$Co_{B}^{2+} + Ga_{A}^{3+} \rightarrow Co_{A}^{2+} + Ga_{B}^{3+}$	42
$CoMn_2O_4$	$Co_{B}^{2+} + Mn_{B}^{3+} \rightarrow Co_{B}^{2+} + Mn_{B}^{3+}$	66,9
$CuAl_2O_4$	$Cu_{A}^{2+} + Al_{B}^{3+} \rightarrow Cu_{B}^{2+} + Al_{A}^{3+}$	4
$CuCr_2O_4$	$Cu_{A}^{2+} + Cr_{B}^{3+} \rightarrow Cu_{B}^{2+} + Cr_{A}^{3+}$	50
$CuFe_2O_4$	$Cu_{A}^{2+} + Fe_{B}^{3+} \rightarrow Cu_{B}^{2+} + Fe_{A}^{3+}$ $0 \rightarrow 4V_{O}^{X} + 3V_{M}^{X}$	4 76,6
$CuMn_2O_4$	$Cu_{A}^{2+} + Mn_{B}^{3+} \rightarrow Cu_{B}^{2+} + Mn_{A}^{3+}$	83,7
$FeCr_2O_4$	$Fe_{A}^{2+} + Cr_{B}^{3+} \rightarrow Fe_{B}^{2+} + Cr_{B}^{3+}$	38,5

***Bảng 4.1** (tiếp theo)*

(1)	(2)	(3)
$FeAl_2O_4$	$Fe_A^{2+} + Al_B^{3+} \rightarrow Fe_B^{2+} + Al_A^{3+}$	56,9
$FeMn_2O_4$,	$Fe_A^{2+} + Mn_B^{3+} \rightarrow Fe_B^{2+} + Mn_A^{3+}$	41,8
$MgFe_2O_4$	$Mg_B^{2+} + Fe_A^{3+} \rightarrow Mg_A^{2+} + Fe_B^{3+}$	10,9
$Mg_xFe_{1-x}SiO_3$	$Mg_{M_1}^{2+} + Fe_{M_2}^{2+} \rightarrow Mg_{M_2}^{2+} + Fe_{M_1}^{2+}$	15,1
$MgGa_2O_4$	$Mg_B^{2+} + Ga_A^{3+} \rightarrow Mg_A^{2+} + Ga_B^{3+}$	10,5
$MnFe_2O_4$	$Mn_A^{2+} + Fe_B^{3+} \rightarrow Mn_B^{2+} + Fe_A^{3+}$	2,1
$NiAl_2O_4$	$Ni_B^{2+} + Al_A^{3+} \rightarrow Ni_A^{2+} + Al_B^{3+}$	9,2
$NiFe_2O_4$	$Ni_B^{2+} + Fe_A^{3+} \rightarrow Ni_A^{2+} + Fe_B^{3+}$ $Ni_B^{2+} + Fe_B^{3+} \rightarrow Ni_B^{3+} + Fe_B^{2+}$ $M_M^X \rightarrow M_i^{\bullet} + V_M'$	7,11 36,1 155
$ZnFe_2O_4$	$Zn_A^{2+} + Fe_B^{3+} \rightarrow Zn_B^{2+} + Fe_A^{3+}$	4
$Zn_{0.96}Fe_{2.04}O_4$	$M_M^X \rightarrow M_i^{\bullet\bullet\bullet} + 3e^- + V_M^X$	20,1

(*): Chỉ số A và B ký hiệu nút tứ diện và bát diện trong cấu trúc spinel tương ứng.

Để đánh giá sự tạo sai sót trong các tinh thể, có thể tính gần đúng năng lượng tạo sai sót kiểu Sốtky và nhiệt độ nóng chảy theo công thức thực nghiệm:

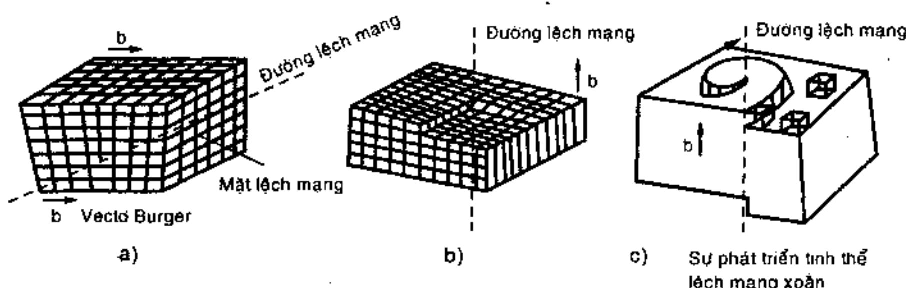
$$\Delta H_S = 0{,}205.T_{nc}$$

ΔH_S - enthalpy tạo sai sót Sốtky;

T_{nc} - nhiệt độ nóng chảy (K).

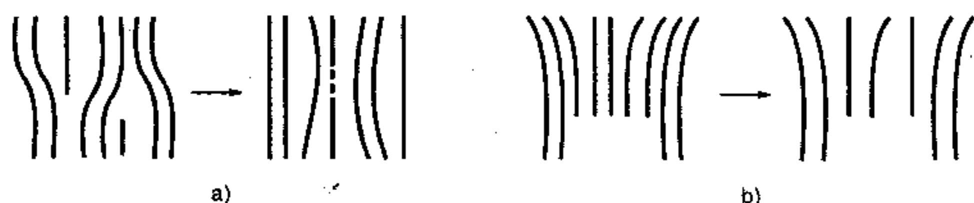
4.3 SAI SÓT ĐƯỜNG (LỆCH MẠNG)

Sai sót mạng có thể theo những đường xác định gọi là sai sót đường hay lệch mạng. Khi một phần tinh thể bị trượt đi một chút so với phần tinh thể khác gọi là sai sót kiểu lệch mạng. Tính qui luật chặt chẽ trong cấu trúc của tinh thể bị mất trên một đường đó là đường lệch mạng, mặt xảy ra sự trượt gọi là mặt phẳng trượt.



***Hình 4.5** Các kiểu lệch mạng*

Người ta phân biệt lệch mạng thẳng và lệch mạng xoắn. Lệch mạng có vectơ trượt vuông góc với đường trượt gọi là lệch mạng thẳng, lệch mạng mà vectơ trượt của nó song song với đường trượt gọi là lệch mạng xoắn.



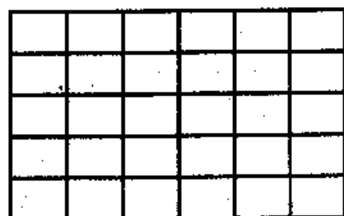
***Hình 4.6** Sự tương tác sai sót đường*
a) Kết hợp sai sót; b) Phân rã sai sót

Dùng đại lượng vectơ Buger $\vec{b}$ để đặc trưng cho sự lệch mạng. $\vec{b}$ là một đơn vị khoảng cách trượt của lệch mạng và có hướng luôn song sơng với hướng trượt. Nguyên nhân tạo lệch mạng, ngoài biến dạng dẻo còn có thể do sự phát triển tinh thể không đều, liên quan tới việc tạo lỗ trống khi giảm nhiệt độ (nghĩa là do ứng suất cơ hoặc ứng suất nhiệt). Lệch mạng xuất hiện trong quá trình phát triển tinh thể. Nếu từng khối tinh thể riêng biệt định hướng lại, bậc thang tạo thành do lệch mạng xoắn trên bề mặt tinh thể sẽ là nơi các nguyên tử và các ion tiếp tục ngưng tụ. Sự phát triển như vậy không tạo mặt phẳng nữa mà tạo bậc thang xoáy với độ cong lớn dần. Hình dạng của các tinh thể thực do đó không có dạng đều đặn của một tinh thể lý tưởng. Các sai sót đường trong quá trình dịch chuyển có khả năng tương tác với nhau (H.4.6).

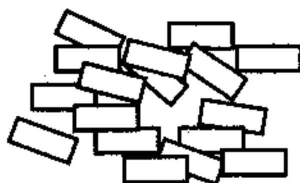
Sự hình thành sai sót làm giảm độ bền của vật liệu đi rất nhiều. Các tinh thể không có lệch mạng có thể có độ bền cơ cao, xấp xỉ độ bền cơ lý thuyết ($\approx \frac{1}{30}$môđun đàn hồi), không bị biến dạng dẻo khi nung nóng tới nhiệt độ cao. Để tránh lệch mạng, tăng độ bền cơ, người ta tạo vật liệu siêu mịn hoặc dùng các tạp chất có khả năng tạo trước các sai sót trong ô mạng tinh thể, ngăn sự dịch chuyển của lệch mạng.

4.4 SAI SÓT BỀ MẶT

Bề mặt phân chia pha của tinh thể luôn có sai sót do không thể cân bằng liên kết (hoặc điện tích). Trên bề mặt luôn tồn tại năng lượng dư. Như đã khảo sát ở trên, tinh thể thực luôn có sai sót so với tinh thể lý tưởng Với đơn tinh thể lý tưởng ta có thể hình dung như sự sắp xếp đều đặn của các ô mạng cơ sở và hình dạng tinh thể, từ cấu trúc bên trong tới bề mặt ngoài phải phản ánh được hình ảnh này. Thực tế không phải như vậy, các tinh thể thực luôn có sự sai lệch so với ô mạng lý tưởng, dường như mỗi ô mạng cơ sở bị nghiêng đi một góc nào đó, không xếp chồng khít vào nhau (H.4.7).



Khối cấu trúc tinh thể lý tưởng nếu có



Khối cấu trúc mô tả tinh thể thực

Hình 4.7 Mô tả khối cấu trúc tinh thể lý tưởng và tinh thể thực

Với các chất đa tinh thể, các hạt cấu trúc thành phần có hình dạng và kích thước xác định sắp xếp theo hướng hỗn độn. Độ lớn của các hạt trong cấu trúc vi tinh thể của chất đa tinh thể có thể rất nhỏ (khoảng 1 – 10 μm) không thể nhìn thấy bằng mắt thường.

Các hạt thành phần sắp xếp một cách ngẫu nhiên hỗn độn, nếu được định hướng xác định ta có cấu trúc có tổ chức (*texture*). Vì cấu trúc của vật liệu không nhất thiết chỉ là pha rắn của một loại tinh thể, có thể có những pha khác: tinh thể, vô định hình và có thể cả lỗ xốp. Ở mức độ nào đó lỗ xốp là tập hợp các ô trống trong cấu trúc khi xảy ra quá trình đặc biệt liên kết các lỗ trống: $nV_A \rightarrow (V_A)_n$ hoặc lỗ xốp chứa pha khí.

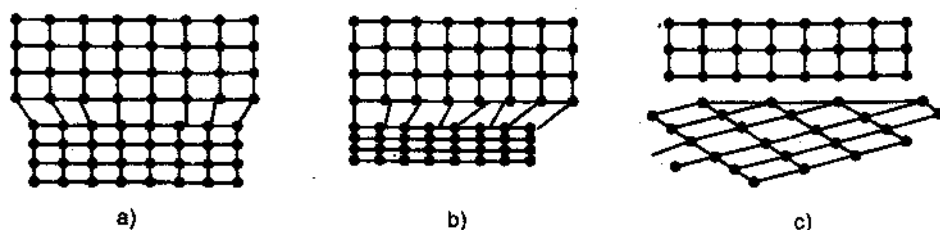
Miền giữa các hạt trong cấu trúc vi mô của vật liệu là giới hạn hạt không ở mức năng lượng cực tiểu có xu hướng phát triển tạo hạt có kích thước lớn hơn tạo hệ đa tinh thể sít đặc hơn. Khái niệm sai sót bề mặt do lệch mạng, nói chung, không có ý nghĩa. Các lỗ trống có xu hướng khuếch tán tới bề mặt và do đó trên giới hạn hạt dường như có vùng cấu trúc vô định hình, bề mặt hạt trở nên hoạt tính, có khả năng xảy ra phản ứng hóa học.

Ảnh hưởng kiểu cấu trúc tới liên kết bề mặt có thể phân loại như sau:

a- Liên kết: hai pha kết tinh cùng kiểu cấu trúc, chỉ khác ở các tham số mạng.

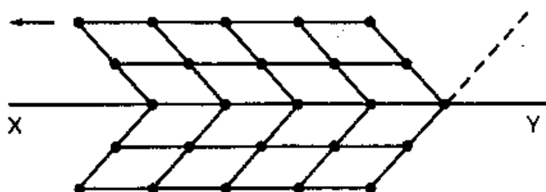
b- Liên kết kém: khi có sự khác nhau rất lớn về tham số ô mạng của cả hai pha, nhưng các lệch mạng đủ bền trên bề mặt giới hạn.

c- Không liên kết: các tham số ô mạng khác nhau tới mức đủ tạo thành giới hạn riêng biệt có sức căng bề mặt lớn.



Hình 4.8 *Khả năng tạo liên kết giữa những pha tinh thể cấu trúc khác nhau*
a) Liên kết; b) Liên kết kém; c) Không liên kết

Vật liệu đa tinh thể kết khối là trường hợp riêng của sai sót bề mặt khi tồn tại bề mặt phân chia giữa các hạt tinh thể có cùng kiểu cấu trúc, cùng tham số ô mạng, chỉ khác nhau về hướng sắp xếp phát triển tinh thể. Mỗi hạt gồm một vài hoặc nhiều lớp các ô mạng tinh thể. Hình dạng tinh thể thực không theo cấu trúc mạng thông thường mà theo hướng phát triển ngẫu nhiên, phụ thuộc điều kiện kết tinh. Liên kết giữa các hạt qua bề mặt phân chia là nơi tập trung sai sót không bền vững.



***Hình 4.9** Lớp kép. Cấu trúc tinh thể dường như đối xứng gương qua XY*

Một dạng sai sót bề mặt nữa là sai sót lớp. Trong cấu trúc các lớp sai sót tách khỏi miền không sai sót bởi các lệch mạng từng phần. Do các lệch mạng này nằm sâu trong tinh thể nên chúng có các đường lệch mạng dạng đường cong khép kín. Năng lượng xuất hiện sai sót bé hơn nhiều năng lượng giới hạn hạt. Thường sai sót dạng này được tạo bởi các lớp kép (hoặc nhiều hơn) chứa hai (hoặc nhiều hơn) các nhóm tinh thể riêng phát triển theo hướng xác định. Người ta phân biệt ba dạng lớp cơ bản:

a- Lớp kép tạo thành khi kết tinh (xuất hiện ngẫu nhiên khi phát triển tinh thể từ một mầm).

b- Lớp kép do biến dạng (xuất hiện như trong tương tác với ngoại lực tác dụng lên tinh thể).

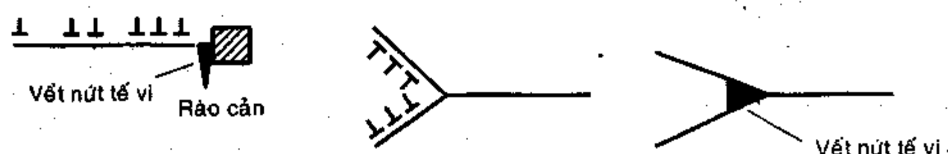
c- Lớp kép chuyển tiếp (sản phẩm của biến đổi thù hình).

4.5 SAI SÓT KHỐI

Như trên đã nói các sai sót điểm, sai sót đường có khả năng tương tác, kết quả của những tương tác đó tạo sai sót lớn hơn, chiếm khoảng không gian nhất định trong tinh thể, gọi là sai sót khối, hoặc các vết nứt tế vi trong tinh thể.

Tương tác sai sót điểm có thể biểu diễn bởi sơ đồ: $nV_A \rightarrow (V_A)_n$ (n lỗ tạo thành ô trống có kích thước lớn hơn n lần).

Các vết nứt tế vi, mặt khác cũng có thể tạo thành do tương tác của các lệch mạng. Theo quan điểm này ta có thể hình dung như sau: từ nguồn lệch mạng, các lệch mạng dịch chuyển cho tới lúc không thể vượt qua được một rào chắn nào đó, phải dừng lại, tạo vết nứt tế vi.



Hình 4.10 *Sự tạo thành vết nứt tế vi do dịch chuyển lệch mạng*

Theo cơ chế khác (cơ chế Cottrell) các lệch mạng dịch chuyển theo các mặt trượt cho tới khi các mặt trượt đó giao thoa nhau, lệch mạng không thể dịch chuyển tiếp và tạo vết nứt tế vi (H.4.10) là cơ chế tạo vết nứt tế vi do tương tác lệch mạng.

4.6 ẢNH HƯỞNG SAI SÓT TỚI CÁC TÍNH CHẤT CỦA CHẤT RẮN

Sai sót trong cấu trúc ảnh hưởng nhiều tới các tính chất của chất rắn. Ta có thể tóm tắt một số ảnh hưởng chính như sau:

4.6.1 Các tính chất điện

Bản chất dẫn điện trong vật liệu có thể chia làm hai loại:

- Dẫn do dòng chuyển có hướng các electron và lỗ trống.

- Dẫn do dòng chuyển có hướng của các ion. Độ linh động ion nhỏ hơn nhiều so với dòng electron và lỗ trống, vì vậy, dòng điện ion thường có cường độ thấp tương đối so với dòng điện electron.

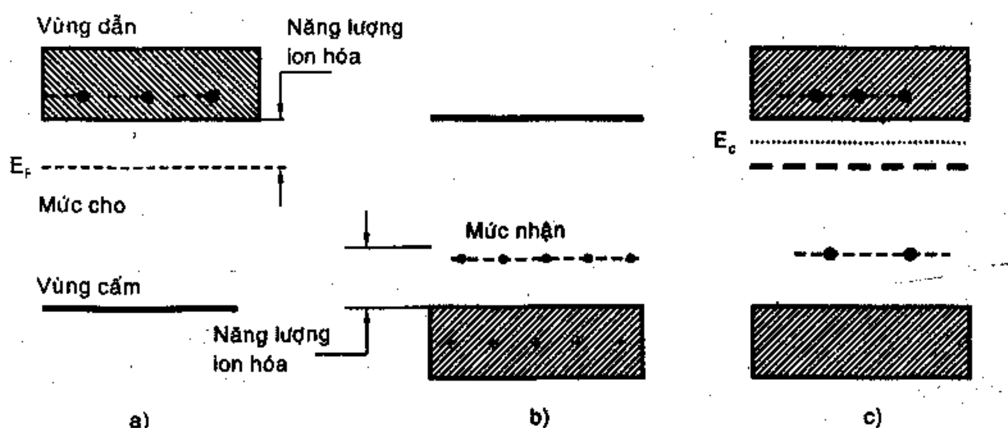
1- Độ dẫn điện của kim loại

Kim loại dẫn điện nhờ dòng electron chuyển động có hướng trong điện trường. Độ dẫn điện của kim loại rất lớn, ở nhiệt độ thường không phụ thuộc vào tạp chất hay sai sót trong cấu trúc. Do độ linh động của electron bị cản trở bởi dao động nhiệt của ô mạng tinh thể nên ở nhiệt độ cao, điện trở tăng (tỷ lệ bậc nhất). Ở nhiệt độ rất thấp, khi dao động mạng tinh thể nhỏ, không ảnh hưởng

nhiều tới độ linh động của các electron. Tuy nhiên, trong vật liệu luôn có những tạp chất, những sai sót trong cấu trúc ô mạng, đây là những điểm gây nhiễu xạ electron làm tăng điện trở vật dẫn. Vì vậy, ngay ở độ không tuyệt đối ($T = 0K$), điện trở của vật liệu vẫn khác không.

4.6.2 Độ dẫn điện của các chất bán dẫn

Bán dẫn là các chất chỉ dẫn điện theo một chiều điện áp. Độ dẫn điện của bán dẫn phụ thuộc vào nồng độ tạp chất và bản chất dạng sai sót mạng. Trong khoảng nhiệt độ nhất định, độ dẫn tăng theo nhiệt độ. Ô trống là dạng sai sót đặc biệt, có ảnh hưởng rất lớn tới độ dẫn của các bán dẫn. Vai trò của tạp chất trong chất bán dẫn có thể hình dung theo sơ đồ H.4.11.



***Hình 4.11** Phân bố mức năng lượng của tạp chất trong vùng cấm*
a) Tạp chất cho; b) Tạp chất nhận; c) Tạp chất cho và nhận

Thông thường, *các nguyên tố nhóm III là tạp chất nhận trong các nguyên tố nhóm IV, các nguyên tố nhóm V là tạp chất cho*. Năng lượng cần để chuyển một electron từ mức cho lên vùng dẫn, hoặc một electron từ vùng hóa trị lên vùng nhận gọi là năng lượng ion hóa của tạp chất hoặc sai sót. Mức năng lượng cho hoặc nhận nằm trong vùng cấm, gần với mức dẫn hoặc hóa trị tương ứng (H.4.11).

Nếu trong tinh thể đồng thời có các electron cho và nhận thì khi các electron chuyển từ mức cho tới mức nhận không làm ảnh hưởng tới tính dẫn electron. Trường hợp này, để tính chênh lệch số electron ở những mức khác nhau, người ta dùng hiệu [D] – [A]. Trong đó, [D] là nồng độ electron mức cho (*donor*), còn [A] là nồng độ electron ở mức nhận (*acceptor*). Nếu:

[D] > [A]: bán dẫn kiểu *n* (*negative*) (H.4.11a).

[D] < [A]: bán dẫn kiểu *p* (*positive*) (H.4.11b).

[D] = [A]: bán dẫn bù (H.4.11c). Nồng độ chất mang dòng tương ứng với nồng độ chất mang trong tinh thể tinh khiết (không chứa tạp chất).

Ở nhiệt độ cao, năng lượng nhiệt đủ lớn để chuyển một số ion ở vùng hóa trị tới vùng dẫn, số electron chuyển đi tạo lỗ trống "dương" cân bằng. Số electron và lỗ trống kiểu này tăng khi nhiệt độ tăng. Tới một nhiệt độ nào đó, chúng sẽ vượt quá những sai sót do tạp chất gây nên, nghĩa là tính dẫn điện mang bản chất nhiệt, lúc này tính dẫn được gọi là tính dẫn điện riêng.

Ở nhiệt độ thấp, nồng độ chất mang điện tỷ lệ với hiệu [D] – [A]. Nếu chiều rộng vùng cấm vượt quá lớn so với năng lượng ion hóa tạp chất thông thường, trên đồ thị phụ thuộc nhiệt độ - độ dẫn điện sẽ xuất hiện vùng tạp chất hoàn toàn bị ion hóa, còn nồng độ chất mang điện không thay đổi (tỷ lệ với hiệu [D] – [A]). Miền nhiệt độ này gọi là miền tạp chất. Quan hệ cân bằng giữa nồng độ electron, lỗ trống trong tạp chất, cũng như trong miền dẫn riêng được thể hiện như cân bằng hóa học.

Năng lượng ion hóa của các chất được đánh giá bằng cách so sánh với năng lượng ion hóa hydro, bằng 13,6*eV*. Nếu quá trình ion hóa chất nhận trong chất rắn được xem như việc tách các electron khỏi vùng điện tích dương thì độ lớn năng lượng ion hóa bằng tích năng lượng ion hóa hydro với hằng số điện môi ε của môi trường và chia cho bình phương tỷ lệ khối lượng thực m của electron với khối lượng hiệu dụng m^*, bởi vì cả hai yếu tố này (khi $\varepsilon > 1$ và $m/m^* > 1$) làm giảm năng lượng liên kết electron. Với chất nhận, quá trình cũng được xem xét tương tự. Nghĩa là:

$$E_i = 13{,}6.\frac{\varepsilon_i}{\left(\frac{m}{m^*}\right)^2} \qquad (eV)$$

Ví dụ: hai nguyên tố nhóm V là As và Ge. Ta có các giá trị $\varepsilon_{Ge} = 15{,}8$; $m/m^* \approx 0{,}2$. Như vậy, theo mô hình này, năng lượng ion hóa sẽ là: $E_i = 13{,}6\ (0{,}2/15{,}8)^2 \approx 0{,}01eV$. Kết quả tính phù hợp với kết quả thực nghiệm.

4.6.3 Chất điện môi

Chất điện môi là những chất cách điện. Trong chất điện môi, liên kết electron với các ion và nguyên tử bền vững tới mức không xuất hiện dòng electron tự do. Các phần tử tích điện trái dấu tạo hiện tượng phân cực trong chất điện môi. Do tác dụng trường điện từ, các mômen lưỡng cực có thể được định hướng. Tốc độ định hướng tùy thuộc loại hạt tích điện: electron, ion (dương và âm) cùng với các mômen lưỡng cực có sẵn trong vật liệu. Trường tác dụng có ảnh hưởng khác nhau tới tốc độ định hướng. Mômen từ sẵn trong vật liệu định hướng mạnh ở tần số thấp ($<10^{10}Hz$) – vùng phổ hồng ngoại; phân cực điện tử (do lệch tâm điện của các electron với hạt nhân nguyên tử) định hướng mạnh trong vùng phổ tử ngoại. Sai sót cấu trúc ít ảnh hưởng tới tính chất điện môi.

Hiện tượng áp điện: dưới tác dụng áp lực cơ học gây mất đối xứng ion, các tinh thể trở thành phân cực. Các tinh thể áp điện không có tâm đối xứng, vì vậy khi nén ép dễ xuất hiện bất đối xứng điện (ví dụ tinh thể quắc). Có thể tính độ phân cực như sau:

$$p = Zd + Ee_0\chi$$
$$E = Z\sigma + Ed$$

trong đó: p - độ phân cực; Z - lực cơ học;
d - hằng số; χ - độ cảm điện môi; e- biến dạng đàn hồi;

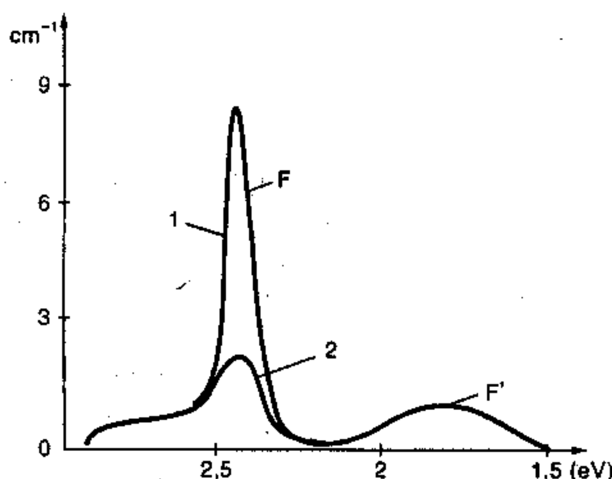
Hiện tượng sắt từ: hiện tượng các chất rắn có mômen từ định hướng tự nhiên, không do tác dụng điện trường ngoài. Sự phân cực của các chất sắt từ không biến đổi tuyến tính với điện trường ngoài. Sự phân cực tự phát dưới điểm Curie của các chất sắt từ do lẫn lộn trật tự các ion trong mạng tinh thể. Ví dụ: trong tinh thể $BaTiO_3$, các ion Ba^{2+} và Ti^{4+} thế chỗ nhau trong mạng perovskite.

4.6.4 Các tính chất quang

Các tính chất quang học chịu ảnh hưởng lớn bởi sự có mặt sai sót trong cấu trúc. Nghiên cứu ảnh hưởng của các tạp chất tới tính chất quang của vật liệu mang ý nghĩa thực tiễn lớn.

1- Sự hấp thụ

Khi hấp thụ lượng tử năng lượng điện từ, các electron có thể chuyển lên mức năng lượng cao hơn, còn các nguyên tử chuyển thành mức dao động hoặc quay cao hơn. Khi có tương tác giữa các mức năng lượng nguyên tử và electron, cả hai bị kích thích đồng thời. Quang phổ, vì vậy, là một trong những phương pháp hiệu quả nhất nghiên cứu cấu trúc chất rắn. Phương pháp này cho phép xác định được kiểu liên kết, kiểm tra các kết quả tính toán lượng tử năng lượng.



***Hình 4.12** Biến đổi phổ hấp thụ khi bức xạ*

Các dạng sai sót thường tạo các tâm màu liên quan chặt chẽ với sự hấp thụ chọn lọc sóng ánh sáng (các tinh thể hoàn thiện trong suốt với sóng ánh sáng, khi có tạp chất, các sai sót trong mạng tinh thể hấp thụ chọn lọc phổ ánh sáng nhìn thấy, gây màu). Miền hấp thụ maximum phụ thuộc kiểu sai sót, còn cường độ hấp thụ - phụ thuộc

nồng độ sai sót trong cấu trúc. Điều quan trọng nhất khi phân tích phổ là xác định tương quan giữa các dạng sai sót.

Tương tác giữa các tâm mầu khác nhau có thể theo dõi từ tâm *F* ($V_X^{\cdot}$ electron và lỗ trống anion). Nếu kích thích tinh thể bằng sóng ánh sáng có bước sóng dài (dải hấp thụ của tâm *F*) thì điểm cực đại hấp thụ sẽ giảm (tâm bị "chảy" xuống) và bắt đầu phát triển tâm mới *F'* (*F'* = V_X + e). Phổ hấp thụ bị biến đổi như vậy do tâm *F* bị phân ly thành tâm electron và tâm lỗ trống anion. Các electron chuyển vào vùng dẫn và được giữ bởi những lỗ trống anion khác, trong số đó, luôn có một electron được giữ nguyên. Tâm F' bền vững ở nhiệt độ thấp. Khi đốt nóng tinh thể hoặc kích thích bằng ánh sáng với chiều dài sóng nhất định, tâm F' lại bị phân hủy tạo tâm *F*. Khi biết đặc tính chiều dài sóng kích thích làm phân hủy tâm mầu, có thể tìm được năng lượng liên kết electron ở tâm đang xét.

Sai sót cấu trúc có thể nghiên cứu nhờ quang phổ hấp thụ, ứng với những chuyển động của nguyên tử. Nghiên cứu dao động biến dạng và hóa trị liên kết *Si - O* bằng phổ hấp thụ hồng ngoại xác nhận oxy chiếm vị trí giữa nút mạng các nguyên tử silic, góc giữa hai nguyên tử silic liên kết gần nhất là 110°.

2- Độ dẫn quang

Độ dẫn quang của các điện môi liên quan chặt chẽ với độ hấp thụ. Electron tự do khi hấp thụ sóng ánh sáng có thể di chuyển tự do trong vùng dẫn tới khi bị giữ bởi một bẫy (dạng sai sót có điện tích dương) nào đó, làm giảm độ dẫn vật liệu. Vì vậy, để xác định độ dẫn quang của điện môi, người ta thường đo độ dẫn điện, chứ không trực tiếp đo độ hấp thụ ánh sáng. Các thông tin về đặc tính ion hóa và nồng độ sai sót trong cả hai trường hợp là như nhau. Thời gian chuyển động tự do của electron gọi là thời gian sống.

3- Hiện tượng bức xạ phát quang

Các electron từ trạng thái bị kích thích (vùng dẫn hoặc vùng tạp chất) về trạng thái với mức năng lượng cơ bản thấp hơn (vùng hóa trị hoặc vùng tạp chất) sẽ tách năng lượng dư dạng nhiệt hoặc bức xạ ánh sáng (phát quang). Sự phát quang có thể xảy ra khi:

- Bắn phá bằng chùm electron (bức xạ catốt),

- Kích thích quang học (bức xạ quang),

- Điện trường (bức xạ điện),

- Phản ứng hóa học (kích thích bằng năng lượng phản ứng hóa học).

Sự phát huỳnh quang các chất phụ thuộc nhiều vào tạp chất. Có thể chia tạp chất làm ba loại, tùy thuộc vai trò của chúng với quá trình phát quang: chất hoạt tính, chất đồng hoạt tính và chất ngăn trở sự phát huỳnh quang.

Hoạt tính: các tinh thể halogen kim loại kiềm, dùng chất hoạt hóa tali là các chất phát huỳnh quang điển hình. Các ion Tl^{3+}, phân bố một cách thống kê ở các nút mạng cation, chuyển sang trạng thái bị kích thích electron, sẽ phát bức xạ khi quay về trạng thái cơ bản. Cũng như trong nhiều tinh thể khác, các ion mạng tinh thể halogen kim loại kiềm không tham gia vào việc bức xạ, chúng đóng vai trò chất trơ.

Đồng hoạt tính: khi dùng các chất phát xạ trên cơ sở sunfua (Như ZnS với tạp chất Ag hoặc Cu, CdS với tạp chất Ag), quá trình phức tạp hơn. Quá trình bức xạ CdS với tạp chất Ag như sau: ánh sáng kích thích làm tăng nồng độ electron dẫn và lỗ trống ở vùng hóa trị. Các ion bạc giữ các lỗ trống ở lại nút mạng CdS, kết quả là ánh sáng đi qua và trung hòa sai sót (Ag^+ chiếm chỗ Cd^{2+}, tạo điện tích hiệu dụng âm trong mạng CdS, khi lỗ trống bị giữ tại đây sẽ làm trung hòa electron của tinh thể). Sự giữ lại một electron tiếp sau đó tạo nên một sai sót tương tự, nghĩa là tạo một lỗ trống và quá trình lặp lại. Sự tồn tại các cation hóa trị một trong tinh thể CdS dẫn tới việc tạo một lỗ trống anion trên hai cation tạp chất, bởi vì độ hòa tan của tạp chất là rất nhỏ. Để tạo nồng độ ion bạc cần thiết trong tinh thể, có thể thêm chất "đồng hoạt tính", ví dụ Cl^- hoặc Br^-, tức là đồng thời kết tinh CdS với AgCl hoặc AgBr, do đó làm cân bằng cation và anion. Chất đồng hoạt tính làm tăng độ hòa tan của bạc trong mạng tinh thể. Chất đồng hoạt tính cũng có thể là các ion ion hóa trị ba Al^{3+} hoặc Ga^{3+}.

Trong phần lớn các chất vô cơ, hiện tượng phát huỳnh quang liên quan chặt chẽ với vấn đề tạp chất, tức là hoặc với sự kích thích electron tạp chất, hoặc tổ hợp lại các electron và lỗ trống trên các ion tạp chất. Khi phát quang có thể xảy ra một trong ba phương án như sau:

1- Các electron bị tạp chất giữ và kết hợp với lỗ trống

2- Lỗ trống bị tạp chất giữ và kết hợp với electron

3- Một electron và một lỗ trống cùng bị giữ ở một tâm và kết hợp với nhau.

Mức electron trong các nguyên tử hoạt hóa có thể bị thay đổi khi tương tác với nguyên tử chất "đồng hoạt tính" gần kề. Một số tâm tạp chất có tác dụng kết hợp một electron với một lỗ trống, nhưng không có hiện tượng phát xạ. Như đã nói, hiện tượng phát xạ huỳnh quang rất nhạy với tạp chất.

Trong các tinh thể phân tử, ví dụ antraxen, electron bị kích thích còn lại trên giới hạn mức của từng phân tử riêng biệt, hiện tượng phát xạ huỳnh quang xảy ra khi chuyển ngược từ vùng kích thích về vùng cơ bản. Khi bị kích thích, các electron chuyển từ trạng thái cơ bản sang trạng thái kích thích đầu tiên. Quá trình chuyển nhanh chóng về trạng thái cơ bản làm phát xạ huỳnh quang.

Các lazer tinh thể cũng là các chất phát xạ huỳnh quang với những tính chất đặc biệt. Lượng tử ánh sáng, bức xạ bởi một tâm kích thích, gây bức xạ các tâm khác trong cùng một pha. Các tâm kích thích độc lập, do đó giữ được mật độ electron ở trạng thái cao. Việc lựa chọn tinh thể thích hợp và mức phát xạ tập trung cao cho phép nhận được bức xạ đơn sắc và hội tụ hoàn toàn. Có hai nhóm lazer tinh thể:

1- Nhóm tinh thể hoạt tính nhờ nguyên tố hiếm và nhóm kim loại chuyển tiếp, còn chính tinh thể chỉ là trường trơ (ví dụ Cr^{3+} trong tinh thể ruby).

2- Nhóm lazer bán dẫn, như GaAs, bức xạ nhờ tổ hợp electron và lỗ trống trên các tâm tạp chất, khi nồng độ electron và lỗ trống vượt quá nồng độ cân bằng.

4.6.5 Các tính chất từ

Tùy thuộc độ từ thẩm μ trong hệ thức $B = \mu.H$, (B - cảm ứng từ; H - cường độ từ trường), có thể phân loại các tính chất vật liệu từ thành những nhóm tính chất như sau:

Tính chất	Thuận từ	Nghịch từ	Sắt từ
μ	< 1	> 1	>>1

Với chất thuận từ, khi không có từ trường ngoài, mômen từ của mỗi nguyên tử khác không nhưng do định hướng hỗn loạn nên mômen tổng coi như bằng không. Khi từ trường tác động lên chất thuận từ, các nguyên tử có xu hướng sắp xếp sao cho mômen từ của chúng định hướng theo từ trường, ta nói chất thuận từ bị từ hóa theo chiều của từ trường.



Hình 4.13 Sự định hướng mômen từ trong vật liệu

Với các chất nghịch từ, mômen từ khi không có từ trường ngoài bằng không. Trong từ trường, mômen từ của mỗi electron biến đổi đi một đại lượng âm, nên mômen từ nguyên tử có giá trị âm.

Chất sắt từ có các miền từ hóa vi mô (*doment*) được từ hóa tới bão hòa ngay khi không có từ trường ngoài. Khi đưa chất sắt từ vào từ trường, không phải các mômen từ của mỗi nguyên tử riêng biệt bị từ hóa, mà từng vùng vi mô này (*doment*) bị từ hóa.

Tính chất từ của vật liệu được xác định bởi tính chất các nguyên tử và phân tử tạo thành chúng, bởi chuyển động của điện tích trong các nguyên tử và phân tử đó. Với chất rắn tinh thể, đó cũng là vấn đề của cấu trúc tinh thể.

Khảo sát ferit Fe_3O_4 có cấu trúc spinel với hai dạng cation khác nhau (Fe^{2+} và Fe^{3+}). Trong ô mạng cơ sở có tám cation Fe^{3+} tạo đa diện phối trí dạng tứ diện với oxy, còn mười sáu ion tạo đa diện phối trí dạng bát diện. Trong các ion này, có tám ion Fe^{2+} và

tám ion Fe^{3+}. Mômen từ của hai dạng ion này định hướng khác nhau. Mômen từ của Fe^{3+} theo hướng ngược nhau, còn ion Fe^{2+} theo cùng một hướng. Như vậy, có hai dạng đa diện phối trí: sắt từ và nghịch từ. Tổng mômen từ khác không, do đó Fe_3O_4 là chất sắt từ. Trong các ferit khác, một phần ion sắt được thế bởi các ion khác với những hóa trị khác nhau. Ảnh hưởng lớn nhất tới từ tính vật liệu là các electron - d (vùng hóa trị). Số electron nhóm này tham gia liên kết biến đổi khi thay đổi thành phần tạp chất. Các ferit từ có từ tính tương tự sắt từ, mặc dù chúng là những chất cách điện.

Các tạp chất ảnh hưởng rất lớn tới độ thấm từ μ, nhưng cho tới nay, không có giải thích chung nào về những ảnh hưởng này. Ví dụ, các tạp chất C, S, N, O ở vị trí nút mạng làm giảm mạnh độ thấm từ của các sắt "mềm", từ tính vĩnh cửu cũng giảm mạnh theo thời gian (mẫu bị lão hóa). Từ tính của sắt rất nhạy với tạp chất, đặc biệt nitơ (chỉ cần $10^{-4}\%$ làm biến đổi tính chất từ).

4.6.6 Tính chất nhiệt

Các tính chất nhiệt như nhiệt dung và độ dẫn nhiệt ít chịu ảnh hưởng của các sai sót trong cấu trúc.

1- Nhiệt dung

Theo Anhstanh, nếu các nguyên tử trong mạng dao động điều hòa với cùng tần số theo ba phương trục tọa độ Đềcác, nhiệt dung đẳng tích C_V sẽ là:

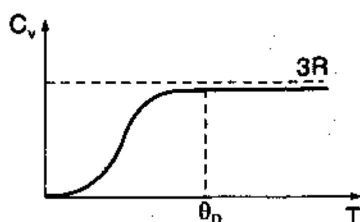
$$C_V = 3R\left(\frac{\theta}{T}\right)^{\theta} e^{\frac{\theta}{T}}(e^{\frac{\theta}{T}} - 1)^{-2}$$

$$\theta = \frac{h\nu}{kT}$$ - nhiệt độ Debye.

Ở nhiệt độ cao:

$$\theta = \frac{h\nu}{kT} << 1 \Rightarrow C_V = 3R\frac{\frac{h\nu}{kT}}{(1 + \frac{h\nu}{kT} + ...) - 1} = 3R$$

R - hằng số khí lý tưởng.



***Hình 4.14** Nhiệt độ dung đẳng tích - nhiệt độ*

Ở nhiệt độ thấp, khi $T \to 0 \Rightarrow \theta = \dfrac{h\nu}{kT} \to \infty$, và khi đó: $C_V \to 0$.

Trường hợp chung, ở vùng nhiệt độ tương đối thấp, người ta áp dụng biểu thức tính:

$$C_V \approx \alpha.T^3$$

Trong mạng tinh thể kim loại, các electron dẫn có ảnh hưởng nhất định tới nhiệt dung, Biểu thức tính nhiệt dung vùng nhiệt độ thấp của các kim loại gồm nhiệt dung mạng tinh thể và nhiệt dung các electron được tính như sau:

$$C_V = C_{V\text{mạng}} + C_{V\text{electron}} = \alpha.T^3 + \gamma.T$$

α, và γ - các hằng số.

Khi lập đồ thị biểu diễn quan hệ $C_V/T - T^2$ ta sẽ có đường thẳng, góc nghiêng đường thẳng chính là nhiệt dung mạng, giao điểm với trục C_V/T là phần nhiệt dung của các electron. Ở nhiệt độ thấp, khi $T < 1K$, dao động mạng rất nhỏ, phần nhiệt dung của các electron có ý nghĩa, còn ở vùng nhiệt độ cao, dao động ô mạng quyết định tính chất biến đổi của nhiệt dung.

2- Độ dẫn nhiệt

Các fonon dao động với tần số ν có năng lượng $h\nu$ lan truyền trong tinh thể theo hướng gradient nhiệt độ, bị nhiễu xạ tại nơi có sai sót và truyền nhiệt trong tinh thể. Tương tự như với nhiệt dung, chúng ta cần tính tới phần của các electron dẫn tới độ dẫn nhiệt. Cũng như độ dẫn điện, độ dẫn nhiệt được xác định bởi nhiễu xạ các electron ở vị trí sai sót mạng lưới. Ảnh hưởng của các electron và fonon của các tinh thể khác nhau là khác nhau.

4.6.7 Tính chất cơ học

Tính chất cơ của các tinh thể thực (có tạp chất, có những sai sót trong cấu trúc) giảm rất mạnh so với tinh thể lý tưởng. Trên thực tế, cũng không thể điều chế những chất tinh thể hoàn toàn tinh khiết, có cấu trúc lý tưởng do những khó khăn về kỹ thuật. Về lý thuyết, năng lượng liên kết giữa các nguyên tử chất rắn là rất lớn nhưng trên thực tế, độ bền cơ nhỏ hơn tính toán lý thuyết nhiều. Độ bền cơ của các chất rắn thực chịu ảnh hưởng của những sai sót cấu trúc (điểm, lệch mạng và mặt...). Ví dụ: thiếc tinh khiết nhất về kỹ thuật có độ đàn hồi tới 2%, trong khi những mẫu thông thường chỉ có giá trị 0,01%.

Nếu để những lệch mạng tự do chuyển động, thì các tinh thể thực cũng có độ bền thấp hơn mong đợi rất nhiều. Trong thực tế kỹ thuật, độ bền cơ của các vật liệu kỹ thuật phụ thuộc rất nhiều vào chế độ gia nhiệt và thành phần (tạp chất) của chúng. Khi đưa tạp chất vào vật liệu cấu trúc tinh thể, các hạt pha lạ có thể cản trở hoặc làm tăng sự phát triển của một loại lệch mạng nào đó.

Khi tôi thép, sẽ tạo thành tinh thể cacbua sắt, những tinh thể này có tác dụng tăng độ bền cơ của vật liệu. Các tạp chất cũng có thể được đưa vào tạo hiệu quả tương tự. Khi có tạp chất, ở nhiệt độ cao, tạp chất sẽ tập trung ở những vùng có lệch mạng, do ở vị trí này thể tích tự do lớn, tạp chất dễ khuếch tán tới đó. Vị trí tương đối các nguyên tử tạp chất trong mạng tinh thể kim loại có ảnh hưởng tới tính chất kim loại, mà vị trí phụ thuộc nhiều vào chế độ gia nhiệt. Ở nhiệt độ thấp, các nguyên tử tạp chất đóng rắn lại ngăn không cho các lệch mạng chuyển động tự do trong tinh thể, bởi vì để lệch mạng phát triển, cần tốn năng lượng làm đứt liên kết tạp chất. Các tinh thể có độ tinh khiết cao có thể chịu được lực tác dụng khoảng 1/6 môđun đàn hồi (mạng lập phương). Ở nhiệt độ cao, do tăng độ hòa tan tạp chất và các lệch mạng lại có thể dịch chuyển tự do, độ bền của tinh thể giảm.

Những kim loại như titan, molipđen, wolfram, berily có độ bền cơ cao khi ở nhiệt độ cao, nhưng rất khó gia công cơ học những kim loại này (khó rèn, khó gia công nguội). Để có thể gia công, người ta giải bài toán ngược: làm sạch các kim loại, đặc biệt tránh nitơ và oxy (lượng tạp chất cần giảm tới mức dưới 10^{-4}%). Nhờ đó, các lệch mạng chuyển dịch dễ dàng hơn, dễ gia công cơ học.

4.6.8 Tác dụng xúc tác

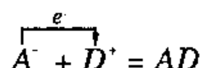
Xúc tác là quá trình biến đổi vận tốc phản ứng khi có mặt những chất đặc biệt, chất xúc tác. Các chất xúc tác không tham gia vào phản ứng, hầu như không biến đổi khối lượng trong phản ứng, nhưng làm tốc độ phản ứng thay đổi. Tùy thuộc cơ chế phản ứng, xúc tác làm tăng tốc độ một giai đoạn chậm trong quá trình, nhờ vậy, tốc độ phản ứng chung tăng.

Mặc dù các phần tử chất khí rất dễ tiếp xúc do va chạm khi chuyển động hỗn loạn trong không gian bình chứa, nhưng để các va chạm hiệu quả (tạo phản ứng biến đổi hóa học), các chất khí cũng cần có mức độ tập trung chất nhất định. Nhiều phản ứng dị thể phải cần tới các chất xúc tác rắn. Thông thường các chất khí hấp phụ lên bề mặt xúc tác, nhờ sự hấp phụ lượng chất tập trung đủ lớn, quá trình truyền nhiệt, chuyển chất trở nên thuận lợi hơn. Các chất khí phản ứng với nhau, thay đổi bản chất hóa học, tách khỏi bề mặt chất xúc tác. Ví dụ phản ứng tạo SO_3 khi có xúc tác platin, phản ứng giữa hỗn hợp khí CO và H_2 khi có xúc tác Ni, H_2 và O_2 khi có xúc tác Cu..

Vai trò xúc tác gắn liền với bản chất các kiểu sai sót cấu trúc trên bề mặt chất xúc tác. Trong những lý thuyết về hấp phụ hóa học, vai trò lấp đầy vỏ electron d- trong các kim loại chuyển tiếp đóng vai trò quan trọng. So với các electron s- và p-, các electron d- có hoạt tính cao, có thể tạo liên kết với các hấp phụ hóa học trên bề mặt. Trường hợp hơi H_2 trên chất xúc tác là hợp

kim Pt-Au: năng lượng hoạt hóa không thay đổi khi hàm lượng Au tới 60%, nhưng sau đó tăng tương ứng với vùng không lấp đầy trong lớp vỏ electron d-.

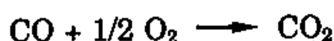
Một số vật liệu gốm bán dẫn có khả năng xúc tác. Trường hợp đơn giản nhất, quá trình xúc tác có thể giải thích do trên bề mặt phân chia xúc tác - chất hấp phụ xảy ra sự trao đổi electron:



với *D* - chất cho electron (*donor*);

A - chất nhận electron (*acceptor*).

Xúc tác có thể là chất cho, hoặc chất nhận electron. Nếu chất xúc tác là bán dẫn *p*- thì lỗ trống được xem như tách khỏi chất nhận (*donor*), nồng độ lỗ trống tăng trong chất cho (*acceptor*), kết quả làm tăng quá trình hấp phụ bề mặt. Mức lấp đầy bề mặt trong quá trình trao đổi electron không đáng kể (do tương tác tĩnh điện Coulomb), chỉ 1% diện tích bề mặt. Do các tâm hoạt hóa chỉ tạo thành ở những vị trí nhất định, vị trí có sai sót tinh thể, chứ không phải trên toàn bộ bề mặt. Ví dụ, xét phản ứng:



Khí CO trao đổi electron với chất xúc tác, nhờ đó hấp phụ lên bề mặt xúc tác, sơ đồ biến đổi theo phản ứng:



Đây là giai đoạn chậm nhất của toàn bộ quá trình, vì vậy, các xúc tác bán dẫn kiểu *p*- (nhận electron) sẽ có tác dụng xúc tác tốt hơn bán dẫn *n*- (cho electron) do xúc tác *p*- làm cân bằng dịch chuyển từ trái qua phải.

Các số liệu thực nghiệm phù hợp với nhận định này: xúc tác $NiO + Cr_2O_3$, bán dẫn *n*, năng lượng hoạt hóa là $19 kcal.mol^{-1}$, xúc tác $NiO + Li_2O$, bán dẫn *p*, năng lượng hoạt hóa là $13 kcal.mol^{-1}$. Như vậy, xúc tác $NiO + LiO_2$, bán dẫn *p*-, có tác dụng tốt hơn.

4.6.9 Chất khoáng hóa

Trong phản ứng pha rắn, có những phụ gia có khả năng làm tăng cường quá trình tạo một khoáng nào đó, những chất này được gọi là *chất khoáng hóa* cho quá trình tạo khoáng đó.

Về cơ bản, các chất khoáng hóa có tác dụng tương tự như chất xúc tác do làm tăng tốc độ tạo khoáng và do đó làm tăng lượng khoáng cần thiết. Nhưng khác với các chất xúc tác truyền thống, các chất khoáng hóa bị biến đổi trong quá trình phản ứng và không thể lấy ra khỏi vùng phản ứng sau khi phản ứng xảy ra.

Tùy thuộc cơ chế tác dụng trong quá trình tạo khoáng, các chất khoáng hóa có thể được chia làm ba nhóm:

- Nhóm ảnh hưởng quá trình tạo mầm kết tinh
- Nhóm ảnh hưởng tới tốc độ phát triển tinh thể hoặc tâm kết tinh
- Nhóm các chất có khả năng biến đổi cấu trúc mạng tinh thể và như vậy, biến đổi tính chất mạng tinh thể.

Cũng có thể chia các chất khoáng hóa làm hai nhóm:

- Phản ứng có mặt pha lỏng và
- Phản ứng pha rắn, không có mặt pha lỏng.

Với những phản ứng có pha lỏng, các chất khoáng hóa làm giảm nhiệt độ biến đổi thù hình, nhiệt độ tạo pha lỏng và tăng lượng pha lỏng, tăng tốc độ khuếch tán một cấu tử nào đó, nhờ đó tăng tốc độ tạo khoáng.

Với quá trình phản ứng pha rắn thuần túy, chất khoáng hóa làm tăng sai sót trong mạng tinh thể, tăng hệ số khuếch tán, tăng khả năng tạo dung dịch rắn hoặc chất khoáng hóa thay thế đồng hình trong mạng tinh thể làm bền khoáng.

Chương 5

TÍNH TOÁN NHIỆT ĐỘNG PHẢN ỨNG PHA RẮN

Ta chia quá trình biến đổi hóa học thành hai phần:

Nhiệt động học và động hóa học.

Nhiệt động học, nghiên cứu trao đổi năng lượng giữa hệ và môi trường, chỉ ra xu hướng diễn biến và giới hạn của biến đổi.

Động hóa học, nghiên cứu cơ chế của biến đổi theo thời gian, tức là tốc độ biến đổi.

Phản ứng pha rắn cũng như một phản ứng hóa học thông thường, không có sự phân biệt những khái niệm về nhiệt động hay động học pha rắn, pha lỏng, hay pha khí. Tuy nhiên, cơ chế phản ứng pha rắn có những đặc trưng riêng. Các dạng phản ứng chính có thể phân loại theo các quan điểm khác nhau nhưng tốt nhất là phân loại theo cơ chế điều khiển quá trình. Dưới đây, ta xem xét lại các khái niệm nhiệt động học cơ bản và một số ứng dụng của nó trong công nghệ vật liệu.

5.1 NHỮNG KHÁI NIỆM NHIỆT ĐỘNG CƠ BẢN

5.1.1 Vai trò lý thuyết nhiệt động học

Nhiệt động học đóng vai trò quan trọng nhất trong những lý thuyết cơ sở không chỉ hóa học, mà còn là cơ sở chung cho các chuyển động vật lý. Một hệ nhiệt động nói chung khi mô tả biến đổi thông qua nghiên cứu quá trình trao đổi nhiệt trong hệ. Nhiệt động học gồm ba định luật cơ bản:

- Định luật bảo toàn năng lượng
- Định luật chỉ ra xu hướng của quá trình tự phát
- Định luật về nguồn gốc của thế giới tự nhiên.

Có thể nói, nhiệt động học là công cụ chung nhất và rất hiệu quả xét đoán hiệu ứng nhiệt phản ứng, khả năng xảy ra phản ứng hóa học, các phản ứng pha rắn không phải là ngoại lệ. Nhiệt động

học chỉ xét tới hệ ở trạng thái cân bằng, không tính tới thời gian diễn biến của quá trình.

5.1.2 Các khái niệm cơ bản

1- Hệ

Để nghiên cứu hiện tượng bất kỳ, ta giới hạn vấn đề cần nghiên cứu trong không gian nhất định. Phần không gian mà ta giới hạn để nghiên cứu được gọi là hệ nghiên cứu, nói ngắn gọn là hệ. Phần xung quanh hệ gọi là môi trường. Giữa hệ và môi trường phân cách nhau bằng giới hạn mà ta gọi là đường biên, hay biên giới hệ - môi trường. Mọi liên hệ giữa hệ và môi trường qua đường biên gọi là thông tin. Hệ không có trao đổi thông tin với môi trường gọi là hệ cô lập. Hệ không cô lập là hệ có trao đổi thông tin với môi trường và ngược lại.

2- Trạng thái hệ

Ta chọn ra một số đại lượng vật lý hoặc hóa học nào đó để làm thang đo, đánh giá sự vận động của hệ. Trong nhiệt động hóa học, trạng thái hệ được đánh giá bằng các tham số trạng thái, các tham số trạng thái được chọn của hệ phải đảm bảo mô tả đầy đủ đặc trưng của hệ khi cân bằng.

Áp suất (P), thể tích (V) và nhiệt độ (T) là các tham số nhiệt động có thể chọn mô tả trạng thái của hệ khí lý tưởng. Hệ sẽ được mô tả đầy đủ bằng hai trong ba tham số nhiệt động đó, vì chúng có một phương trình liên hệ:

$$PV = nRT$$

trong đó: R - hằng số khí lý tưởng; n - số mol khí.

3- Trạng thái cân bằng

Cân bằng là trạng thái mà hệ cô lập tiến tới. Không tồn tại trạng thái cân bằng đúng nghĩa, mà chỉ tồn tại những trạng thái được coi là cân bằng. Trạng thái cân bằng động là trạng thái ở đó, có bao nhiêu lượng chất chuyển theo chiều thuận thì cũng có bấy nhiêu lượng chất chuyển theo chiều nghịch.

4- Hàm trạng thái

Hàm trạng thái là các hàm số được xác định chỉ bằng các tham số trạng thái, không phụ thuộc cách thức biến đổi.

Trong nhiệt động học, thường có những hàm trạng thái sau:

Nội năng U: $U = U(S,V, n_1... n_n)$

Enthalpy H: $H = H(S, P, n_1... n_n)$

Năng lượng Helmhol: $F = F(T,V, n_1... n_n)$

Năng lượng Gibbs: $G = G(T, P, n_1... n_n)$

S - entropy; V - thể tích hệ; P - áp suất

n_i - số mol các cấu tử độc lập trong hệ

S, V, n_i - nhóm các đại lượng quảng tính, giá trị được cộng lại từ các phần tử riêng biệt trong hệ

T, P, μ_1 - nhóm các đại lượng cường tính, giá trị của chúng không phụ thuộc lượng chất trong hệ, mà chỉ phụ thuộc trạng thái hệ (thời điểm đầu và kết cuối quá trình, không phụ thuộc cách thức biến đổi).

5- Quá trình

Toàn bộ những biến đổi theo thời gian của bất kỳ tham số trạng thái nào của hệ gọi là quá trình nhiệt động, nói đơn giản là quá trình.

Quá trình thuận nghịch là quá trình xảy ra theo cả hai chiều thuận nghịch mà không có ảnh hưởng gì tới môi trường xung quanh. Quá trình ảnh hưởng tới môi trường gọi là quá trình không thuận nghịch. Thực tế không tồn tại quá trình thuận nghịch, mọi quá trình là bất thuận nghịch.

Ví dụ: nhiệt truyền từ chất rắn vào môi trường làm môi trường nóng lên, muốn đưa hệ về trạng thái đầu phải tốn công (lấy năng lượng từ môi trường) làm thay đổi trạng thái ban đầu của nó.

Quá trình cân bằng là quá trình thuận nghịch, trong đó, lượng chất biến đổi trong một đơn vị thời gian theo chiều thuận và chiều nghịch bằng nhau.

6- Cấu tử

Trong hệ hóa học, các dạng vật chất cấu tạo nên hệ được gọi là các cấu tử. Số cấu tử độc lập của hệ là số các phần nhỏ nhất mô tả đầy đủ hệ. Nếu gọi K là số cấu tử độc lập của hệ, K được tính bằng hiệu của số cấu tử C và n là số phương trình liên quan giữa chúng:

$$K = C - n$$

7- Pha

Pha là những phần đồng nhất (về tính chất vật lý, hóa học) trong hệ. Trong hệ có thể có một pha hoặc nhiều pha. Các pha khác nhau phân cách bởi các mặt phân chia pha.

8- Trạng thái cân bằng pha

Ở trên, ta xét những thông số nhiệt động của hệ một pha. Bây giờ ta có thể xét các điều kiện cân bằng của hệ nhiều pha (r pha), nhiều cấu tử (k cấu tử).

Điều kiện cân bằng pha

Một hệ kín, dị thể gồm k cấu tử và r pha, được coi là cân bằng nếu thỏa mãn các điều kiện:

- Không có các hiệu ứng bề mặt
- Không xảy ra phản ứng hóa học trong hệ
- Công duy nhất là công dãn nở
- Quá trình biến đổi entropy, thể tích và số mol là thuận nghịch.

Phương trình trạng thái cho mỗi pha có thể viết như sau:

$$\partial U^{(1)} = T^{(1)}\partial S^{(1)} - P^{(1)}\partial V^{(1)} + \sum_{i=1}^{k} \mu_i^{(1)}\partial n_i^{(1)} \quad \text{(pha 1)}$$

$$\partial U^{(2)} = T^{(2)}\partial S^{(2)} - P^{(2)}\partial V^{(2)} + \sum_{i=1}^{k} \mu_i^{(2)}\partial n_i^{(2)} \quad \text{(pha 2)}$$

....

$$\partial U^{(r)} = T^{(r)}\partial S^{(r)} - P^{(r)}\partial V^{(r)} + \sum_{i=1}^{k} \mu_i^{(r)}\partial n_i^{(r)} \quad \text{(pha } r\text{)}$$

Hoặc có thể viết gọn cho hệ r pha:

$$\partial U^{(j)} = T^{(j)}\partial S^{(j)} - P^{(j)}\partial V^{(j)} + \sum_{i=1}^{k}\mu_i^{(j)}\partial n_i^{(j)} \qquad (j = \overline{1, r})$$

Trong hệ kín: $\sum_{j=1}^{r}\partial U^{(j)} = 0$; $\sum_{j=1}^{r}\partial V^{(j)} = 0$; $\sum_{j=1}^{r}\partial n_j^{(j)} = 0$

Trong hệ cô lập: $\partial S_{U,V,n_i} \leq 0 \rightarrow$ Hệ cân bằng khi $\partial S_{U,V,n_i} = 0$

Nếu hệ có sự trao đổi nhiệt: $\partial U_{U,V,n_i} \geq 0$

9- Cân bằng trong phản ứng hóa học

Xét các phản ứng pha rắn sau:



$\nu_1 A + \nu_2 B = \nu_3 C$



$\nu_1 D + \nu_2 E = \nu_3 F + \nu_4 K$

ν_i - các hệ số tỷ lượng của phản ứng

A, B, C, D, E, F, K - các đơn chất hoặc hợp chất hóa học, ta gọi là các cấu tử trong phản ứng.

Theo định nghĩa, tính thế hóa của một cấu tử thứ *i* theo phương trình:

$$\mu_i = \mu_i^o + RT\ln a_1$$

μ_i^o - thế hóa chuẩn của cấu tử *i*; a_i - hoạt độ của cấu tử *i*.

Với các phản ứng, biến đổi năng lượng tự do Gibbs bằng tổng đại số thế hóa sản phẩm và tác nhân phản ứng, tức là:

$$\Delta G = \sum_i \nu_i.\mu_i$$

Phản ứng xảy ra theo chiều thuận, từ phải qua trái, nếu $\Delta G < 0$

Phản ứng xảy ra theo chiều nghịch, từ trái qua phải, nếu $\Delta G > 0$.

Với hai phản ứng trên, có thể viết:

$$\Delta G_1 = (\mu_i^o)_1 + RT\ln\frac{a_C^{\nu_3}}{a_A^{\nu_1}.a_B^{\nu_2}}$$

$$\Delta G_2 = (\mu_i^o)_2 + RT\ln\frac{a_F^{\nu_3}.a_K^{\nu_4}}{a_D^{\nu_1}.a_E^{\nu_2}}$$

Khi cân bằng $\Delta G = 0$, ta có:

$$\Delta G_1^o = (\mu_i^o)_1 = -RT\ln\left(\frac{a_C^{\upsilon_3}}{a_A^{\upsilon_1}.a_B^{\upsilon_2}}\right)_{cb} = -RT\ln K_1$$

$$\Delta G_2^o = (\mu_i^o)_2 = -RT\ln\left(\frac{a_F^{\upsilon_3}.a_K^{\upsilon_4}}{a_D^{\upsilon_1}.a_E^{\upsilon_2}}\right)_{cb} = -RT\ln K_2$$

Với: $K_1 = (\frac{a_C^{\nu_3}}{a_A^{\nu_1}.a_B^{\nu_2}})_{cb} = const$

$$K_2 = (\frac{a_F^{\nu_3}.a_K^{\nu_4}}{a_D^{\nu_1}.a_E^{\nu_2}})_{cb} = const$$

K_1, K_2 - các hằng số cân bằng của phản ứng 1 và phản ứng 2

μ - thế hóa.

5.2 CÁC ĐỊNH LUẬT CƠ BẢN CỦA NHIỆT ĐỘNG HỌC

5.2.1 Định luật thứ nhất của nhiệt động học

Định luật thứ nhất là định luật bảo toàn năng lượng của hệ. Theo đó, năng lượng trong hệ cô lập là không đổi. Biến đổi nội năng (dU) của hệ cô lập là tổng đại số biến đổi nhiệt (dQ), công do nhiệt sinh ra (dA) và nhiệt do phản ứng hóa học (dG):

$$dU = dQ - dA + dG$$

Trường hợp trong hệ có những dạng năng lượng khác, ví dụ điện từ trường, ta có thể viết tiếp vào phương trình của định luật bảo toàn.

Theo định nghĩa:

$$dQ = TdS; \quad dA = pdV; \quad dG = \mu dm$$

Vậy: $$dU = TdS - pdV + \mu dm$$

1- Hệ không có phản ứng hóa học

$$dU = TdS - pdV$$

2- Hệ cô lập nhiệt động

Nếu U = const $\Rightarrow dU = 0$ (hệ không trao đổi năng lượng với môi trường).

Nếu V = const $\Rightarrow dV = 0$ (thể tích không đổi)

$dA = 0$

$dU = dQ_V \Rightarrow Q_V = U_2 - U_1$ (biến đổi nhiệt do biến đổi nội năng).

Nếu p = const $\Rightarrow dU = dQ - pdV$

$$Q_p = \Delta U + p\Delta V = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1)$$
$$= (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1)$$

Đặt $(U + pV) = H$ (enthalpy) $\Rightarrow$ $Q_p = H_2 - H_1$

Nếu tính:

$$C_p = \frac{\partial Q}{\partial T} \Rightarrow H_2 - H_1 = Q_p = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

Nếu ΔH_T là hiệu ứng nhiệt của phản ứng đẳng nhiệt tại nhiệt độ T, ta có:

$$\Delta H_1 - \Delta H_2 = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$$

Nhiệt dung là hàm của nhiệt độ $C_p = f(T)$. Trong thực tế thường tính nhiệt dung theo công thức thực nghiệm sau:

$$C_p = a + bT + cT^{-2}$$

a, b, c là các hằng số, giá trị thường cho trong các sổ tay hóa lý.

3- Hệ có phản ứng hóa học - phương trình Gibbs

Khi nghiên cứu các hệ có xảy ra phản ứng hóa học, các tham số trạng thái mô tả hệ không tính tới các trường điện, từ... Phương trình Gibbs viết như sau:

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^{k} \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_{j \neq i}}$$

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n_i} ; \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T.n_i} ; \quad \mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j \neq i}}$$

Nội năng U biến đổi do hấp thụ hoặc tỏa nhiệt δQ và thực hiện công δA:

$$dU = \partial Q - \partial A + \sum_{i=1}^{k} \mu_i dn_i$$

Do $\delta A = PdV$,(công chỉ thực hiện dãn nở thể tích)

$\delta Q = TdS$, ta có:

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^{k} \mu_i dn_i$$

Nếu tính $G = F + PV$, ta có:

$$H = U + PV \Rightarrow dH = TdS + VdP + \sum_{i=1}^{k} \mu_i dn_i$$

$$F = U - TS \Rightarrow dF = -TdS - VdP + \sum_{i=1}^{k} \mu_i dn_i$$

Từ đó, tính dG:

$$\Rightarrow dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^{k} \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_{j\neq i}} dn_i$$

Khi T = const:

$$-P = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,n_{j\neq i}} \text{ hoặc } P = P\,(T,V,n_i)$$

Với hệ một pha, ta có phương trình Gibbs - Diuhem:

$$-VdP + SdT + \sum_{i=1}^{k} n_i d\mu_i = 0$$

5.2.2 Định luật thứ hai của nhiệt động học

Định luật thứ hai của nhiệt động học chỉ ra chiều hướng của quá trình khi cân bằng. Cân bằng có thể hiểu là quá trình mà tại đó các thông số nhiệt động không biến đổi theo thời gian.

Với một quá trình thuận nghịch:

$$dS = \frac{\partial Q}{T} \Rightarrow \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\partial Q}{T}$$

Tương ứng quá trình đẳng tích hoặc đẳng áp:

$$\Delta S_V = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V}{T} dT ; \quad \Delta S_p = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT$$

Với quá trình đẳng nhiệt: $\Delta S = Q/T$

Khi bay hơi trong cân bằng lỏng - hơi:

$$\Delta S = \frac{H_{bh}}{T_{bh}}$$

Khi nóng chảy trong cân bằng rắn - lỏng:

$$\Delta S = \frac{Q_{nc}}{T_{nc}} = \frac{H_{nc}}{T_{nc}}$$

với *nc*, *bh* là viết tắt nóng chảy, bay hơi.

Trong hệ cô lập quá trình thuận nghịch, entropy của hệ không biến đổi. Với quá trình không thuận nghịch, entropy tăng. Ở trạng thái cân bằng hệ có giá trị entropy cực đại. Vì vậy, có thể dùng entropy như một chuẩn số đánh giá chiều hướng quá trình trong hệ cô lập. Quá trình tự xảy ra khi entropy tăng:

$\Delta S > 0$: quá trình tự xảy ra

$\Delta S < 0$: quá trình không tự xảy ra

$\Delta S = 0$: quá trình cân bằng.

5.2.3 Định luật thứ ba của nhiệt động học

Nguyên lý tăng entropy khi ứng dụng cho hệ vĩ mô (hệ vũ trụ) chính là nền tảng cơ bản của thuyết vũ trụ nở rộng. Trong thế giới vi mô, trạng thái mà mọi phần tử cấu tạo nên vật chất không chuyển động được coi là trạng thái cấu trúc của tinh thể lý tưởng.

Trong các phương trình tính toán các tham số nhiệt động, trong các biểu thức tính tích phân, cần có một giá trị nhiệt động gốc, làm chuẩn để từ đó có tính những giá trị ở nhiệt độ cao hơn. Nhiệt độ không tuyệt đối là khái niệm xuất phát từ nhu cầu này và đó là nội dung cơ bản định luật thứ ba của nhiệt động học. Theo Plank: *với các chất tinh thể lý tưởng, khi* $T \to 0$ *thì* $S_o \to 0$ *hay* $T = 0$ *thì* $S_o = 0$.

Với hệ phản ứng pha rắn tạo những pha có thành phần biến đổi (dung dịch rắn), những pha có xu hướng mất trật tự cấu trúc (vô định hình, thủy tinh), các tính toán này không còn đúng nữa, vì khi đó $\Delta S_o \neq 0$. Thông thường, trong các bảng tính entropy, ta chọn các giá trị chuẩn ΔH^o_{298}, ΔS^o_{298}, ΔG^o_{298} và $C_p = f(T)$.

5.3 ĐÁNH GIÁ NHIỆT ĐỘNG VỀ KHẢ NĂNG TƯƠNG TÁC PHA RẮN

5.3.1 Đánh giá chiều phản ứng pha rắn bằng các thế nhiệt động

Các phương trình động học liên kết các tính chất nhiệt động của hệ khi cân bằng. Do với các phản ứng pha rắn, biến đổi thể tích nói chung là không đáng kể, thông số nhiệt động cơ bản dùng xét đoán chiều phản ứng hóa học là thế nhiệt động đẳng nhiệt - đẳng áp (năng lượng Gibbs):

$$\Delta G = \Delta H - T.\Delta S$$

Để xét chiều phản ứng, trước hết cần xác định ΔG của phản ứng từ những thông số nhiệt động.

Sau đó, xét dấu ΔG. Nếu:

$\Delta G > 0$, quá trình không tự xảy ra

$\Delta G < 0$, quá trình tự xảy ra

$\Delta G = 0$, quá trình đạt trạng thái cân bằng.

Dấu ΔG cho ta biết chiều hướng của phản ứng hóa học. Nếu:

$\Delta G > 0$, chiều phản ứng theo chiều nghịch

$\Delta G = 0$ phản ứng ở trạng thái cân bằng

$\Delta G < 0$, chiều phản ứng theo chiều thuận.

Trong trường hợp này, ta quy ước chiều thuận là chiều phản ứng từ phía trái sang phải, còn chiều nghịch là chiều từ phải sang trái. Trạng thái cân bằng là trạng thái tại đó, có bao nhiêu lượng chất chuyển theo chiều thuận thì cũng có bấy nhiêu lượng chất chuyển hóa theo chiều nghịch (cân bằng động).

5.3.2 Tính ΔG = f (T) từ các thông số nhiệt động

Trong các sổ tay hóa lý, các thông số nhiệt động của những phản ứng hóa học đơn giản nhất. Trên cơ sở những thông số nhiệt động này, chúng ta có thể tính được năng lượng tự do Gibbs và tìm ra những ứng dụng cần thiết trong kỹ thuật và công nghệ.

1- Phương pháp chung

Tính ΔG theo phương trình định nghĩa:

$$\Delta G_T^o = \Delta H_T^o - T\Delta S_T^o$$

Lần lượt xác định các hàm nhiệt động ΔH_T^o và ΔS_T^o theo các bước sau:

a- Xác định enthalpy và entropy phản ứng ở điều kiện chuẩn (T = 298K, P = 1atm)

Các giá trị này thường có trong các sổ tay hóa lý:

$$\Delta H^o_{298,fu} = \sum \Delta H^o_{298,sf} - \sum \Delta H^o_{298,bd}$$

$$\Delta S^o_{298,fu} = \sum \Delta S^o_{298,sf} - \sum \Delta S^o_{298,bd}$$

b- Xác định ΔH_T^o và ΔS_T^o theo công thức tính nhiệt dung

$$\Delta H_T^o = \Delta H^o_{298} + \int_{298}^{T} \Delta C_p dT$$

$$\Delta S_T^o = \Delta S^o_{298} + \int_{298}^{T} \frac{\Delta C_p}{T} dT$$

c- Tính $\Delta C_p = f(T)$ của phản ứng ở dạng đa thức

Giá trị $C_p = f(T)$ của phần lớn các chất trong phản ứng thường có trong các sổ tay hóa lý ở dạng hàm đa thức như sau:

$$C_p = a + b.T - c.T^{-2}$$

Ta có: $\Delta C_{p,fu} = C_{p,sf} - C_{p.bd}$

$$= (a_{sf} - a_{bd}) - (b_{sf} - b_{bd}).T - (c_{sf} + c_{bd}).T^{-2}$$

$$= \Delta a + \Delta b.T + \Delta c T^{-2}$$

Như vậy:

$$\Delta H_T^o = \Delta H_{298}^o + \int_{298}^{T}\Delta C_p dT$$

$$= \Delta H_{298}^o + \int_{298}^{T}(\Delta a + \Delta bT + \Delta cT^{-2})dT$$

$$= \Delta H_{298}^o + \Delta a\Big|_{298}^{T} + \Delta b\frac{T^2}{2}\Big|_{298}^{T} - \Delta c\frac{1}{T}\Big|_{298}^{T}$$

$$= \Delta H_{298}^o + \Delta a(T - 298) + \frac{\Delta b}{2}(T^2 - 298^2) - \Delta c.(\frac{1}{T} - \frac{1}{298})$$

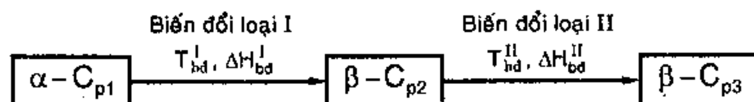
Hoặc có thể viết gọn hơn:

$$\Delta H_T^o = I + \Delta a.T + \frac{\Delta b}{2}T^2 - \Delta c.\frac{1}{T}$$

$$I = \Delta H_{298}^o - \Delta a.298 - \frac{\Delta b}{2}298^2 + \Delta c.\frac{1}{298}$$

d- Trường hợp phản ứng có biến đổi pha (biến đổi thù hình, nóng chảy...)

Trong quá trình tham gia phản ứng, chất rắn tinh thể có thể có những biến đổi pha như biến đổi thù hình, nóng chảy... Xét biến đổi thù hình theo sơ đồ:



Tính toán sẽ phức tạp hơn do phải tính tới những biến đổi với từng đơn chất. Trước hết, phải tính được C_p trong từng khoảng biến đổi. Sau đó, tính ΔS_T^o và ΔH_T^o tương ứng. Theo sơ đồ biến đổi trên, có thể viết:

$$S_T^o = \int_{0}^{T_{bd}^I}(C_p)_1 d\ln T + \frac{\Delta H_{bd}^I}{T_{bd}^I} + \int_{T_{bd}^I}^{T_{bd}^{II}}(C_p)_2 d\ln T + \frac{\Delta H_{bd}^{II}}{T_{bd}^{II}} + \int_{T_{bd}^{II}}^{T}(C_p)_3 d\ln$$

$$H_T^o = \int_{0}^{T_{bd}^I}(C_p)_1 dT + \Delta H_{bd}^I + \int_{T_{bd}^I}^{T_{bd}^{II}}(C_p)_2 dT + \Delta H_{bd}^{II} + \int_{T_{bd}^{II}}^{T}(C_p)_3 dT$$

Trường hợp biến đổi ban đầu là biến đổi thù hình, còn biến đổi thứ hai là nóng chảy. Tính theo nhiệt độ chuẩn 298K, ta có:

$$S_T^o = S_{298}^o + \int_{298}^{T_{bd}^I} (C_p)_1 d\ln T + \Delta S_{bd}^o + \int_{T_{bd}^I}^{T_{bd}^{II}} (C_p)_2 d\ln T + \Delta S_{nc}^o + \int_{T_{nc}}^{T} (C_p)_3 d\ln T$$

$$H_T^o = H_{298}^o + \int_{298}^{T_{bd}^I} (C_p)_1 dT + \Delta H_{bd}^o + \int_{T_{bd}^I}^{T_{nc}} (C_p)_2 dT + \Delta H_{nc}^o + \int_{T_{nc}}^{T} (C_p)_3 dT$$

Trường hợp phản ứng tạo pha vô định hình, do $\Delta S_o \neq 0$, những tính toán trở nên phức tạp hơn rất nhiều, thậm chí mắc sai sót ngay từ đầu trong tính toán nếu áp dụng máy móc các công thức tính toán.

Với ferít magiê $MgFe_3O_4$, ta có $\Delta S_o = 2R\ln 2 \approx 11{,}5$ *J/mol.K*, nhưng khi phân bố các ion Fe^{3+} và Mg^{2+} trong các nút mạng tinh thể (*spinel* - bát diện) không có trật tự thì $\Delta S_o \approx 3{,}3$ *J/mol.K* và như vậy, với phản ứng:



$$MgO + Fe_2O_3 = MgFe_3O_4$$

có $\Delta S_o \approx 3{,}3 - 11{,}5 = -8{,}2$ *J/mol.K*

e- Tính ΔG_T^o theo định nghĩa

$$\Delta G_T^o = \Delta H_T^o - T\Delta S_T^o$$

Theo các giá trị hàm enthalpy và entropy đã xác định trên.

2- Tính theo nhiệt dung trung bình

Có thể tính ΔG_T^0 theo nhiệt dung trung bình như sau:

$$\overline{C}_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = const$$

$$\Delta H_T^o = \Delta H_{298}^o + \int_{298}^{T} \Delta C_p dT = \Delta H_{298}^o + \overline{C}_p (T - 298)$$

$$\Delta S_T^o = \Delta S_{298}^o + \int_{298}^{T} \frac{\Delta \overline{C}_P}{T} dT = \Delta S_{298}^o + \overline{C}_P \ln T\Big|_{298}^{T}$$

$$= \Delta S_{298}^o + \overline{C}_P \ln \frac{T}{298}$$

Từ đó, tính: $\Delta G_T^o = \Delta H_T^o - T\Delta S_T^o$

3- Tính theo hàm $\Delta G = a + bT$

Một số phản ứng đơn giản có phương trình phụ thuộc $\Delta G = f(T)$ ở dạng hàm tuyến tính đơn giản:

$$\Delta G = a + bT$$

Việc ứng dụng trực tiếp những phương trình này sẽ làm tính toán đơn giản hơn nhiều.

Ví dụ 5.1 Có xảy ra phản ứng giữa MgO và $LaFeO_3$ không, khi nung hỗn hợp đương lượng hai oxít này?

Giải Theo sổ tay hóa lý:

a) - Phản ứng:



$$MgO + Fe_2O_3 = MgFe_3O_4$$

có $\Delta G^o = -24{,}06 + 1{,}34.10^{-3}.T \quad (kJ/mol)$

b) - Phản ứng:



$$1/2La_2O_3 + 1/2Fe_2O_3 = LaFeO_3$$

có $\Delta G^o = -48{,}95 + 11{,}97.10^{-3}.T \quad (kJ/mol)$

Dễ nhận thấy lấy phản ứng:

c) - Phản ứng:



$$MgO + LaFeO_3 = MgFe_3O_4 + La_2O_3$$

có $\Delta G_c^o = \Delta G_a^o - 2\Delta G_b^o = 73{,}84 - 22{,}60.10^{-3}.T \quad (kJ/mol.K)$

$$\Delta G_c^o < 0 \iff T > \frac{73{,}84}{22{,}60}.10^3 \approx 3{,}267.10^3$$

4- Tính theo suất điện động của pin

Để tính ΔG theo suất điện động ($\Delta G = n.F.E$), cần lập pin sao cho:

- Phản ứng hóa học tạo thế liên quan trực tiếp với phản ứng pha rắn ta quan tâm
- Mạch pin đảm bảo tính thuận nghịch trong quá trình thí nghiệm
- Không có phản ứng phụ giữa điện cực và dung dịch điện phân.

Với phương pháp này, ta có thể tránh được sự tạo pha vô định hình trong quá trình phản ứng. Với các điện cực loại một (điện cực kim loại, điện cực khí):

$$E = E^o + \frac{RT}{nF} . \ln a_{Me^{n+}}$$

F - số Farađây;

n - số electron trao đổi.

Biết E có thể tính được ΔG, hoạt độ a_{Me^+} và ngược lại. Nếu lập được pin thỏa mãn những điều kiện nêu trên, thực nghiệm xác định điện thế E sẽ đơn giản và thuận tiện hơn rất nhiều.

5.4 ỨNG DỤNG TÍNH TOÁN NHIỆT ĐỘNG TRONG BÀI TOÁN CÔNG NGHỆ VẬT LIỆU

5.4.1 Hệ silicat

Trong quá trình nhiệt độ cao thường xảy ra các phản ứng hóa học ở trạng thái rắn. Những phản ứng này được gọi chung là phản ứng khi nung. Các tính toán nhiệt động giúp ta những quy luật cơ bản của các phản ứng khi nung. Các dạng phản ứng khi nung bao gồm:

- Biến đổi thù hình ở trạng thái rắn, phản ứng có thể là thuận nghịch hoặc không thuận nghịch α → β.

- Phản ứng hóa học ở trạng thái rắn:



$$A_r + B_r = AB_r$$

- Phản ứng với sự tham gia của pha khí (phân hủy cacbonat, sunphat, phân hủy đất sét khi đối nóng, hydrat hóa, phân hủy hydro silicat và hydro aluminat, tạo các silicat với sự có mặt pha khí $A_r = B_r + K$)

- Phản ứng có pha lỏng: tạo hỗn hợp nóng chảy và phản ứng có pha lỏng...

- Tổng hợp tất cả các dạng phản ứng trên đồng thời hoặc theo từng bậc kế tiếp.

5.4.2 Biến đổi thù hình các silicat và oxit

Hệ một cấu tử khi biến đổi thù hình có thể ở trạng thái cân bằng của một dạng thù hình. Mỗi dạng thù hình chỉ bền vững về mặt nhiệt động trong một khoảng nhiệt độ và áp suất nhất định.

Ở áp suất không đổi, năng lượng Gibbs quá trình biến đổi thù hình $\alpha \rightarrow \beta$ có thể suy đoán (một cách tương đối) về độ bền nhiệt động của một dạng thù hình và hướng biến đổi thù hình. Ta xác định ΔG của quá trình biến đổi:

$$\Delta G_{\alpha\rightarrow\beta} = \Delta H_{\alpha\rightarrow\beta} - T.\Delta S_{\alpha\rightarrow\beta}$$

1- Biến đổi thuận nghịch

Giả sử β- là dạng bền ở nhiệt độ thấp và α-là dạng bền ở nhiệt độ cao. Ở nhiệt độ bền vững của α-, ta có:

$$\Delta G_{\beta\rightarrow\alpha} > 0; \quad \Delta S_{\beta\rightarrow\alpha} > 0$$

Khi nhiệt độ tăng, $\Delta G_{\beta\rightarrow\alpha}$ giảm dần (do ΔS tăng, T tăng). Khi $\Delta G = 0$ tại nhiệt độ T, hệ cân bằng. Quá trình biến đổi thù hình xảy ra nhiệt độ biến đổi thù hình T_{bd} này.

Khi $T > T_{bd} \Rightarrow \Delta G_{\beta\rightarrow\alpha} < 0$ và $\Delta H_{\beta\rightarrow\alpha} > 0 \Rightarrow$ biến đổi thù hình thu nhiệt.

2- Biến đổi không thuận nghịch *(đơn biến)*

Biến đổi chỉ theo chiều $\alpha \rightarrow \beta$, không theo chiều $\beta \rightarrow \alpha$.

Trong quá trình này: $\Delta G_{\beta\rightarrow\alpha} < 0; \ \Delta H_{\beta\rightarrow\alpha} < 0$

Khi nhiệt độ tăng, $(T^{\uparrow})$, có thể:

- Nếu $\Delta S_{\beta\rightarrow\alpha} > 0 \Rightarrow |\Delta G_{\beta\rightarrow\alpha}|\uparrow$
- Nếu $\Delta S_{\beta\rightarrow\alpha} < 0 \Rightarrow |\Delta G_{\beta\rightarrow\alpha}|\downarrow$ cho tới nhiệt độ không thể xảy ra biến đổi.
- Nếu $\Delta S_{\beta\rightarrow\alpha} \rightarrow 0 \Rightarrow |\Delta G_{\beta\rightarrow\alpha}| \rightarrow \Delta H_{\beta\leftarrow\alpha}$ hướng của quá trình phụ thuộc hướng của hiệu ứng nhiệt. Trong mọi trường hợp, biến đổi đơn biến kèm theo sự tỏa nhiệt. Không tồn tại cân bằng khi biến đổi đơn biến.

5.4.3 Phản ứng hóa học ở pha rắn

Nếu các chất tham gia phản ứng là "pha rắn lý tưởng" (không tạo dung dịch rắn), ta coi hoạt độ của cấu tử bằng đơn vị:

$$a_r = 1 \Rightarrow \Delta G = \Delta G^o$$

Biến đổi năng lượng Gibbs trong các phản ứng có thể xác định trực tiếp từ các giá trị chuẩn ΔG^o_{298}, các giá trị này thường được cho trong các sổ tay hóa lý.

- Khi cân bằng $\Delta G^o_{298} = 0$

- Khi xảy ra phản ứng $\Delta G^o_{298} < 0$

- Xác suất xảy ra phản ứng được coi là lớn hơn nếu ΔG^o_{298} nhỏ hơn và hợp chất tạo thành được coi là bền hơn khi ΔG^o_{298} nhỏ hơn.

Ví dụ 5.2 Dùng các tham số nhiệt động xét khả năng tồn tại của các hợp chất trong phản ứng $CaO + SiO_2$.

Giải Hệ hai cấu tử $CaO - SiO_2$ có bốn hợp chất bền: $CaO.SiO_2$, $3CaO.2SiO_2$, $2CaO.SiO_2$, $3CaO.SiO_2$. Về nguyên tắc, các phản ứng cơ bản tạo hợp chất trong hệ sẽ là:

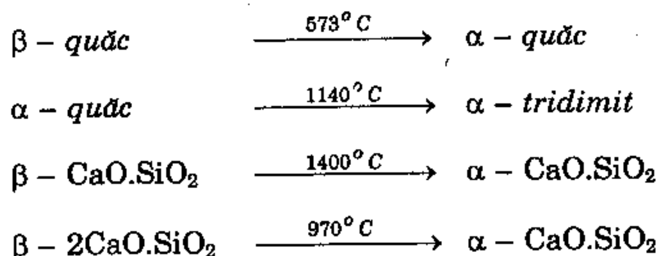
1) $CaO + SiO_2 = CaO.SiO_2$

2) $3CaO + 2SiO2 = 3CaO.2SiO_2$

3) $2CaO + SiO2 = 2CaO.SiO_2$

4) $3CaO + SiO2 = 3CaO.SiO_2$

Những biến đổi thù hình cần chú ý là:



β – *quắc* $\xrightarrow{573^o C}$ α – *quắc*

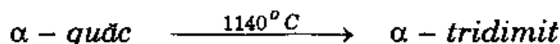
α – *quắc* $\xrightarrow{1140^o C}$ α – *tridimit*

$\beta - CaO.SiO_2$ $\xrightarrow{1400^o C}$ $\alpha - CaO.SiO_2$

$\beta - 2CaO.SiO_2$ $\xrightarrow{970^o C}$ $\alpha - CaO.SiO_2$

Dùng sổ tay hóa lý thiết lập các phương trình tính $\Delta H = f(T)$ và $\Delta G = f(T)$ với tất cả các phản ứng kể trên. (Chỉ số phía dưới là thứ tự của phản ứng, ví dụ ΔH_1 là hiệu ứng nhiệt của phản ứng 1).

Tính tới nhiệt độ biến đổi thù hình, ta có (tính theo *cal/mol*):


$$\alpha - quắc \xrightarrow{1140^o C} \alpha - tridimit$$

$$\Delta H_1^o = -23158 + 0{,}56T + 0{,}29.10^{-3}T^2 + 4{,}96.10^5 T^{-1}$$

$$\Delta H_2^o = -51656 + 0{,}17T + 0{,}965.10^{-3}T^2 + 11{,}92.10^5 T^{-1}$$

$$\Delta H_3^o = -31239 + 3{,}51T + 2{,}62.10^{-3}T^2 - 3{,}12.10^5 T^{-1}$$

$$\Delta H_4^o = -29096 + 0{,}43T + 1{,}72.10^{-3}T^2 + 5{,}48.10^5 T^{-1}$$

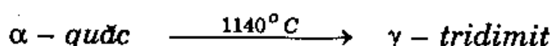
$$\Delta G_1^o = -23158 - 0{,}56T\ln T - 0{,}29.10^{-3}T^2 + 2{,}48.10^5 T^{-1} + 6{,}64T$$

$$\Delta G_2^o = -51656 - 0{,}17T\ln T - 0{,}965.10^{-3}T^2 + 5{,}96.10^5 T^{-1} + 6{,}47T$$

$$\Delta G_3^o = -31293 - 3{,}51T\ln T - 0{,}62.10^{-3}T^2 - 1{,}56.10^5 T^{-1} + 25{,}51T$$

$$\Delta G_4^o = -29096 - 0{,}43T\ln T - 1{,}72.10^{-3}T^2 + 2{,}74.10^5 T^{-1} + 5{,}16T$$

Tính tới biến đổi thù hình:


$$\alpha - quắc \xrightarrow{1140^o C} \gamma - tridimit$$

$$\Delta H_1^o = -23959 + 1{,}33T - 0{,}66.10^{-3}T^2 + 4{,}96.10^5 T^{-1}$$

$$\Delta H_2^o = -53252 + 1{,}71T + 0{,}265.10^{-3}T^2 - 3{,}12.10^5 T^{-1}$$

$$\Delta H_3^o = -32091 + 4{,}28T + 0{,}27.10^{-3}T^2 - 3{,}12.10^5 T^{-1}$$

$$\Delta H_4^o = -2989 + 1{,}2T + 1{,}37.10^{-3}T^2 + 5{,}48.10^5 T^{-1}$$

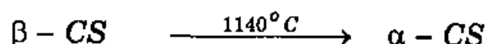
$$\Delta G_1^o = -23959{,}5 - 1{,}33T\ln T - 0{,}06.10^{-3}T^2 + 2{,}48.10^5 T^{-1} + 11{,}94T$$

$$\Delta G_2^o = -53252 - 1{,}671T\ln T - 0{,}265.10^{-3}T^2 + 5{,}96.10^5 T^{-1} + 17{,}07T$$

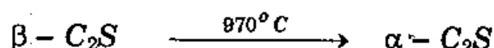
$$\Delta G_3^o = -32091{,}5 - 4{,}28T\ln T - 0{,}27.10^{-3}T^2 - 1{,}56.10^5 T^{-1} + 30{,}81T$$

$$\Delta G_4^o = -29894{,}5 - 1{,}21T\ln T - 1{,}3710^{-3}T^2 + 2{,}74.10^5 T^{-1} + 10{,}46T$$

Tính tới biến đổi thù hình:



$$\beta - CS \xrightarrow{1140^o C} \alpha - CS$$



$$\beta - C_2S \xrightarrow{970^o C} \alpha - C_2S$$

$$\Delta H_1^o = -25672 + 2{,}12T + 0{,}23.10^{-3}T^2 + 5{,}84.10^5 T^{-1}$$

$$\Delta H_2^o = -53252 + 1{,}71T + 0{,}265.10^{-3}T^2 + 11{,}92.10^5 T^{-1}$$

$$\Delta H_3^o = -35204 + 6{,}99T - 0{,}67.10^{-3}T^2 + 3{,}14.10^5 T^{-1}$$

$$\Delta H_4^o = -29894 + 1{,}21T + 1{,}37.10^{-3}T^2 + 5{,}48.10^5 T^{-1}$$

$$\Delta G_1^o = -25672{,}5 - 2{,}12T\ln T - 0{,}23.10^{-3}T^2 + 2{,}92.10^5 T^{-1} + 18{,}84T$$

$$\Delta G_2^o = -23252 - 1{,}71T\ln T - 0{,}26.10^{-3}T^2 + 5{,}96.10^{-5} T^{-1} + 17{,}07T$$

$$\Delta G_3^o = -35204{,}5 - 6{,}99T\ln T + 0{,}37.10^{-3}T^2 + 57.10^5 T^{-1} + 51{,}64T$$

$$\Delta G_4^o = -29894{,}5 - 1{,}2T\ln T - 1{,}37.10^{-3}T^2 + 2{,}74.10^5 T^{-1} + 10{,}46T$$

Lập đồ thị $\Delta H = f(T)$ và $\Delta G = f(T)$ (bằng cách thế các giá trị T, tính các giá trị tương ứng của $\Delta H = f(T)$ và $\Delta G = f(T)$). Trên cơ sở các số liệu nhận được, so sánh dãy bền nhiệt động của các hợp chất với tỷ lệ các chất ban đầu khác nhau. Kết quả như sau (bảng 5.1).

***Bảng 5.1** Dãy bền nhiệt động của các hợp chất hệ CaO – SiO_2*

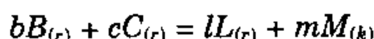
Tỷ lệ chất ban đầu CaO:SiO_2	Dãy bền nhiệt động trong khoảng 1000 - 1800°C (thứ tự: max → min)			
1: 1	CS	C_2S	C_3S_2	C_3S
3: 2	C_2S	CS	C_3S_2	C_3S
2: 1	C_2S	CS	C_3S	C_3S_2
3: 1	C_2S	C_3S	CS	C_3S_2

Từ bảng 5.1, theo thứ tự bền nhiệt động (độ bền max khi ΔG_{min}) ta nhận xét: việc tạo C_3S_2 và C_3S từ pha rắn có khả năng thấp hơn nhiều so với CS và C_2S. Nói cách khác, khả năng tạo CS và C_2S từ pha rắn lớn hơn nhiều khả năng tạo C_3S_2 và C_3S.

5.4.4 Phản ứng có pha khí

Các phản ứng dị thể pha rắn - khí thường gặp trong công nghệ như: phân hủy cacbonat, sunphat, oxit, phân hủy nước trong các hợp chất hydrat, các hydro silicat, hydro aluminat, phân hủy đất sét khi nung, phản ứng tạo silicat...

Mô hình chung của loại phản ứng này như sau:



$$bB_{(r)} + cC_{(r)} = lL_{(r)} + mM_{(k)}$$

r - pha rắn; *k* - pha khí

b, *c*, *l*, *m* - các hệ số tỷ lượng tương ứng.

Trong trường hợp chung, năng lượng tự do Gibbs có thể tính như sau: $\Delta G_{p,T} = \Delta G^o_{p,T} + mRT\ln p_M$

Khi cân bằng:

$$\Delta G_{p,T} = 0 \Rightarrow \Delta G^o_{p,T} = -mRT\ln p'_M$$

Hằng số cân bằng: $K_{cb} = p'_M$

với p'_M là áp suất cân bằng pha khí.

Ví dụ 5.3 Tính ΔG, hằng số cân bằng và nhiệt độ phân hủy $CaCO_3$ (canxit)



$$CaCO_3 = CaO + CO_2$$

Giải Từ sổ tay hóa lý, tìm các số liệu nhiệt động cơ bản của từng cấu tử trong phản ứng (bảng 5.2).

Bảng 5.2 *Số liệu nhiệt động các cấu tử trong phản ứng phân hủy đá vôi*

Tên chất	$-\Delta H^o_{298}$ (*cal/mol*)	$-\Delta G^o_{298}$ (*cal/mol*)	$C_p = f(T)$ (*cal/molK*)
$CaCO_3$	285450	269780	$24{,}98 + 5{,}24.10^{-3}T - 6{,}2.10^5.T^{-2}$
CaO	151900	144400	$11{,}67 + 1{,}08.10^{-3}T - 1{,}56.10^5T^{-2}$
CO_2	94050	94260	$10{,}55 + 2{,}16.10^{-3}T - 2{,}04.10^{-5}T^{-2}$

Tính các thông số nhiệt động chuẩn của phản ứng, ta có:

$$\Delta H^o_{298} = -151900 - 94050 + 285450 = -79500\ cal$$

$$-\Delta G^o_{298} = -144400 - 94269 + 269700 = 31120\ cal$$

$$\Delta C_p = -2{,}76 - 2.10^{-3}T + 2{,}6T^{-2}$$

Từ các thông số nhiệt động chuẩn, tính:

$$\Delta G^o_T = \Delta H^o_T - T\Delta S^o_T = (\Delta H^0_{298} - \int_{298}^{T}\Delta C_p) - T.(\Delta S^0_{298} + \int_{298}^{T}\frac{\Delta C_p}{T}dT$$

$$= 44{,}85 + 2{,}76\ln T + 1.10^{-3}T^2 - 1{,}3.10^6T^{-1} - 58{,}7T$$

Hằng số cân bằng:

$$-\Delta G^o_{298} = 2{,}303.RT\lg K_{cb} \Rightarrow \lg K_{cb} = \frac{-\Delta G^o_T}{4{,}567.T}$$

Để xác định nhiệt độ phân hủy $CaCO_3$, giải phương trình:

$$\Delta G^o_T = 44{,}85 + 2{,}76\ln T + 1.10^{-3}T^2 - 1{,}3.10^6T^{-1} - 58{,}7T < 0$$

Đây là dạng phương trình không chính tắc, chỉ có thể giải gần đúng. Trong thực tế, dùng phương pháp đồ thị, gán cho T những giá trị cụ thể, tính $-\Delta G^o_T$, rồi chọn T_{ph} với sai số chấp nhận. Trường hợp này, ta có $T_{ph} \approx 1160K$ (887°C).

Ví dụ 5.4: Xác định hằng số cân bằng và nhiệt độ phân hủy của $CaSO_4$.

Giải Phản ứng phân hủy muối sunphat của kim loại Me có thể viết như sau: $MeSO_4 = MeO + SO_3$

Ở nhiệt độ cao, có sự phân hủy SO_3:



$$SO_3 = SO_2 + 1/2O_2$$

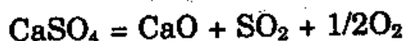
Áp suất khí toàn phần sẽ là:

$$P = p_{SO_3} + p_{SO_2} + p_{O_2}$$

Áp suất riêng phần của mỗi khí tỷ lệ với phần mol trong phản ứng, ta có:

$$p_{SO_2} = \frac{1}{2}p_{O_2} \Rightarrow P = p_{SO_3} + \frac{3}{2}p_{SO_2}$$

Phản ứng phân hủy $CaSO_4$ có thể viết:



$$CaSO_4 = CaO + SO_2 + 1/2O_2$$

Khi coi SO_3 phân hủy hoàn toàn, $p_{SO_3} \approx 0$. Ta có:

$$p_{SO_2} = \frac{2}{3}P; \quad p_{O_2} = \frac{1}{3}P$$

Hằng số cân bằng:

$$K_{cb} = p_{SO_2} \cdot p_{O_2}^{1/2} = \frac{2}{3}.P.(\frac{1}{3}P)^{1/2} = 0{,}386.P$$

Từ sổ tay hóa lý, tìm các số liệu nhiệt động cơ bản của từng cấu tử trong phản ứng (bảng 5.3).

***Bảng 5.3** Số liệu nhiệt động của các cấu tử trong phản ứng phân hủy $CaSO_4$*

Tên chất	$-\Delta H^o_{298}$ (cal/mol)	$-\Delta G^o_{298}$ (cal/mol)	$C_p = f(T)$ (cal/molK)
$CaSO_4$	342420	315560	$18{,}52 + 21{,}97.10^{-3}T - 1{,}57.10^5.T^{-2}$
CaO	151900	144400	$11{,}67 + 1{,}08.10^{-3}T - 1{,}56.10^5T^{-2}$
SO_2	70960	71970	$10{,}38 + 2{,}54.10^{-3}T - 1{,}42.10^{-5}T^{-2}$
$1/2O_2$	–	–	$4{,}13 + 0{,}13.10^{-3}T - 0{,}94.10^5T^{-2}$

Tương tự như trên, trước tiên tính các thông số nhiệt động chuẩn:

$$\Delta H^o_{298} = -151900 - 70960 + 342420 = 119560 \; kcal$$

$$-\Delta G^o_{298} = -144400 - 71790 + 315560 = 99370 \; kcal$$

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta b.T + \Delta c.T^{-2} = 7{,}66 - 18{,}22.10^{-3}T - 3{,}25.10^5T^{-2}$$

Từ các thông số chuẩn, tính:

$$\Delta G^o_T = \Delta H^o_T - T\Delta S^o_T$$
$$= 117297 - 7{,}66 \ln T + 9{,}11.10^{-3}T^2 + 1{,}175.10^5 T^{-1} - 20{,}55T$$

Hằng số cân bằng:

$$-\Delta G^o_{298} = 2{,}303RT\lg K_{cb}$$

$$\Rightarrow \quad \lg K_{cb} = \frac{-\Delta G^o_T}{4{,}567.T} \Rightarrow \text{áp suất phân hủy } p = 1{,}89.K^{2/3} \; (atm)$$

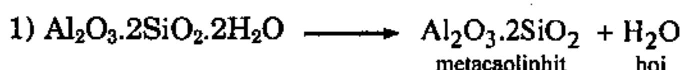
Để xác định nhiệt độ phân hủy $CaSO_4$, giải phương trình:

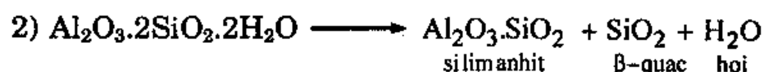
$\Delta G_T^o = 117297 - 7{,}66\ln T + 9{,}11.10^{-3}T^2 + 1{,}175.10^5T^{-1} - 20{,}55T < 0$

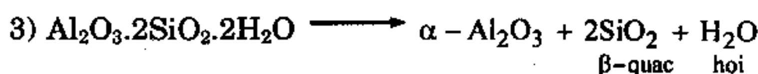
Do phương trình không chính tắc, ta giải bằng các phép tính gần đúng. Khi thay giá trị $T = 1940K$, ta có $\Delta G_{1940}^o < 0$. Như vậy, nhiệt độ phân hủy $CaSO_4$ được coi là khoảng 1940*K* (khoảng 1667°C).

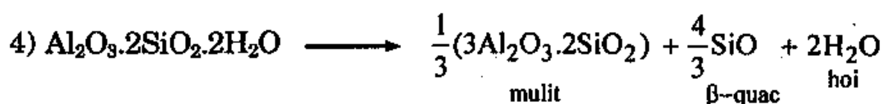
5.4.5 Sự phân hủy caolinhit khi đốt nóng

Caolinhit ($Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O$) là khoáng quan trọng nhất trong thành phần các loại đất sét và cao lanh. Các khoáng alumo-silicat khác trong đất sét khi nung nóng bị mất nước cũng có phản ứng tương tự caolinhit, chỉ khác về mức độ phản ứng. Trong quá trình khử nước, các sản phẩm tạo thành rất phức tạp và có hoạt tính rất cao. Có thể nói đây là một phản ứng trung tâm trong công nghệ silicat cổ điển cũng như hiện đại. Khi nung nóng, caolinhit bị phân hủy, các sản phẩm của phản ứng có thể là:


1) $Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O \longrightarrow \underset{\text{metacaolinhit}}{Al_2O_3.2SiO_2} + \underset{\text{hoi}}{H_2O}$


2) $Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O \longrightarrow \underset{\text{silimanhit}}{Al_2O_3.SiO_2} + \underset{\beta-\text{quac}}{SiO_2} + \underset{\text{hoi}}{H_2O}$


3) $Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O \longrightarrow \alpha-Al_2O_3 + \underset{\beta-\text{quac}}{2SiO_2} + \underset{\text{hoi}}{H_2O}$


4) $Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O \longrightarrow \underset{\text{mulit}}{\frac{1}{3}(3Al_2O_3.2SiO_2)} + \underset{\beta-\text{quac}}{\frac{4}{3}SiO} + \underset{\text{hoi}}{2H_2O}$

Để xác định sản phẩm sau phản ứng, có thể xét các tham số nhiệt động. Về mặt nhiệt động, ta có thể tính nhiệt độ xảy ra các phản ứng trên. Trước hết, xác định hàm $\Delta G_T^o = f(T)$ rồi tính giá trị ΔG_T^o ở những nhiệt độ khác nhau (hoặc dựng đồ thị). Từ đó rút ra những kết luận cần thiết. Kết quả tính chỉ ra trong bảng 5.4.

Bảng 5.4 Số liệu tính toán nhiệt động các phản ứng khi phân hủy caolinhit

Phương trình $\Delta G_T^o = f(T)$	ΔH_{298}^o (kcal/mol)	ΔG_T^o (kcal/mol)			
		298K	573K	973K	1273K
1) $\Delta G_T^o = 57132 - 8,7T\ln T + 11,14.10^{-3}.T^2 - 3,65.10^5.T^{-1} - 22,6.T$	55,38	35,24	15,31	-13,42	-33,16
2) $\Delta G_T^o = 27004 - 3,84T\ln T + 6,6610^{-3}.T^2 + 0,33.10^5.T^{-1} - 52,52.T$	27,62	5,62	-14,64	-43,1	-53,53
3) $\Delta G_T^o = 27734 - 1,59T\ln T + 3,96.10^{-3}.T^2 + 0,85.10^5.T^{-1} - 6,57.T$	28,14	6,11	-14,21	-43,04	-63,95
4) $\Delta G_T^o = 30138 + 5,25T\ln T + 4,89.10^{-3}.T^2 - 0,12.10^5.T^{-1} - 113,3.T$	28,06	5,67	-14,1	-40,32	-58,76

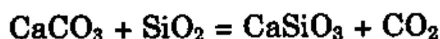
Theo các số liệu ΔG_T^o (bảng 5.4), các phản ứng 2, 3, 4 có thể xảy ra từ 300°C (573*K*. Phản ứng 1 có thể xảy ra từ 700°C. Sự khác nhau rất ít về trị số ΔG_T^o ở vùng nhiệt độ 300÷700°C chỉ ra khả năng đồng thời tồn tại của các hợp chất với tỷ lệ Al_2O_3/ SiO_2 khác nhau ở vùng nhiệt độ thấp hơn nhiều nhiệt độ kết tinh từ pha lỏng.

Trên biểu đồ pha hệ $Al_2O_3 - SiO_2$ (H.5.1) có một hợp chất bền duy nhất là mulit (tỷ lệ Al_2O_3:SiO_2 = 3:2) cùng với miền dung dịch rắn của mulit với Al_2O_3. Khi tổng hợp mulit bằng phương pháp sol - gel, vùng hỗn hợp các hợp chất của Al_2O_3 và SiO_2 có thể xem như các tinh thể nano- mulit trên nền vô định hình. Trên biểu đồ pha hệ $Al_2O_3 - SiO_2$ (H.5.1) có một hợp chất bền duy nhất là mulit (tỷ lệ Al_2O_3:SiO_2 = 3:2) cùng với miền dung dịch rắn của mulit với Al_2O_3. Khi tổng hợp mulit bằng phương pháp sol - gel, vùng hỗn hợp các hợp chất của Al_2O_3 và SiO_2 có thể xem như các tinh thể nano - mulit trên nền vô định hình.

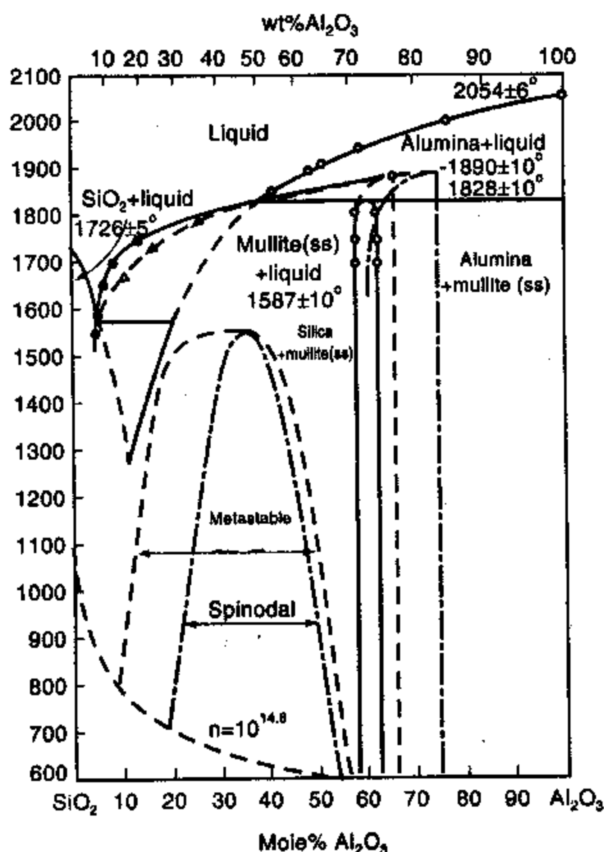
5.4.6 Phản ứng tạo silicát với sự tách khí

Hầu hết các phản ứng tạo silicat trong công nghiệp có sự phân hủy tạo khí. Chất sau khi phân hủy (tạo pha khí) có hoạt tính rất cao, dễ dàng tham gia phản ứng tạo hợp chất mới (tạo silicat).

Xét phản ứng tạo silicat canxi khi phân hủy cacbonat:



$$CaCO_3 + SiO_2 = CaSiO_3 + CO_2$$



1- Vùng lỏng quá lạnh; 2- Vùng immisciblity giả bền

3- Spinodal; 4- Vùng thành phần mulit giả bền

5- Vùng nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh/lỏng thấp nhất

Hình 5.1 Biểu đồ pha hệ $Al_2O_3 - SiO_2$

Năng lượng tự do Gibbs của phản ứng được xác định theo phương trình:

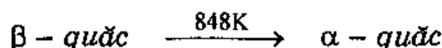
$$\Delta G^o_{p,T} = -mRT \ln p'_M$$

Trong trường hợp này, $\ln p'_M = K_{cb} = p_{CO_2}$

$$\Rightarrow \quad \lg p_{CO_2} = \frac{-\Delta G^o_{p,T}}{2,303.RT}$$

Mặt khác, bằng phương pháp tương tự như trên, ta xác lập phương trình $\Delta G^o = f(T)$.

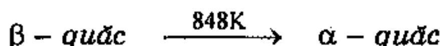
Trong khoảng nhiệt độ không có biến đổi thù hình



$$\Delta G^o_{p,T} = 21216 - 0{,}99\ln T - 3{,}84.10^{-3}.T^2 - 0{,}17.10^5.T^{-1} - 34{,}24.T$$

$$\lg p_{CO_2} = 7{,}48 - 4636.T^{-1} + 0{,}498.\lg T - 0{,}84.10^{-3}.T - 0{,}037.10^5.T^{-2}$$

Ở nhiệt độ cao hơn, khi



$$\lg p_{CO_2} = 11{,}61 - 4603.T^{-1} - 1{,}107.\lg T - 0{,}155.10^{-3}.T - 0{,}258.10^5.T^{-2}$$

Khi $\lg p_{CO_2} = 1\ atm \Rightarrow T = 553\ K$

5.4.7 Phản ứng có mặt pha lỏng

Pha lỏng làm cơ chế và tốc độ phản ứng thay đổi nhiều. Tại vị trí tiếp xúc khi phản ứng, luôn tạo vùng hoạt hóa, sai sót cấu trúc lớn, dạng trung gian cấu trúc vô định hình và tinh thể. Lượng pha lỏng không nhiều và có độ nhớt rất cao. Bản thân pha lỏng trong những trường hợp này cũng không phải là hệ đồng nhất. Các quá trình hóa học, vì vậy, thường xảy ra trong vùng khuếch tán, chứ không phải trong vùng động học.

Nếu coi hỗn hợp nóng chảy như dung dịch, dùng khái niệm nồng độ bằng hoạt độ. Vấn đề quan trọng nhất là tìm quan hệ định lượng giữa nồng độ (trong dung dịch coi là lý tưởng) và hoạt độ (dung dịch thực) của mỗi cấu tử. Thông thường, quan hệ này được mô tả bởi hệ số hoạt độ γ_i:

$$\gamma_i = \frac{a_i}{N_i}$$

a_i - hoạt độ của cấu tử i

N_i - nồng độ (phần mol i/tổng mol dung dịch).

1- Bản chất hỗn hợp silicat nóng chảy

Theo bản chất liên kết với O^{2-}, có thể chia liên kết các cation trong hỗn hợp nóng chảy ra làm hai loại:

Liên kết phân cực (các ion kim loại kiềm, kiềm thổ, Sr^{2+}, Fe^{2+}, Ba^{2+}, Mn^{2+}...)

Liên kết cộng hóa trị (Si^{4+}, P^{5+}, B^{3+}, Ti^{4+}, Al^{3+}...).

Các cation liên kết với O^{2-} tạo những nhóm phức bền kiểu $[SiO_4]^{4-}$, $[PO_4]^{3-}$, $[AlO_4]^{5-}$... trong hỗn hợp nóng chảy. Kiểu liên kết trong chất lỏng loại này tương tự chất rắn tạo thành sau đó là liên

kết phối trí (các phức tạo khung với phần lớn có liên kết cộng hóa trị và một phần liên kết ion). Điện tích ion trung tâm của nhóm phức phụ thuộc vào lực từ trường của các ion bao quanh (phụ thuộc số phối trí). Các oxy tự do liên kết với các ion khác (không liên kết thành nhóm phức bền, còn gọi là các ion biến tính) trong hỗn hợp nóng chảy. Các ion biến tính không tạo mạch polyme, có độ linh động cao, còn các ion trung tâm (tạo nhóm phức hay mạch polyme) có độ linh động kém hơn do bị các ion phối trí chi phối.

Tùy thuộc vào tỷ lệ Si:O, liên kết giữa Si - O có thể tạo:

1) Các tứ diện $[SiO_4]^{4-}$ với các cấu hình đa diện khác nhau, trong đó một phần tứ diện $[SiO_4]^{4-}$ thế bởi các nhóm phức $[AlO_4]^{5-}$ hoặc $[FeO_4]^{5-}$.

2) Các nhóm phức anion $\{Si_xO_y\}^z$ với mức phức tạp khác nhau.

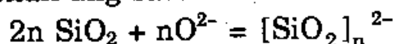
Sự hình thành các nhóm phức trong chất lỏng silicát cũng như trong cấu trúc thủy tinh silicát có thể được xét dưới góc độ liên kết Si – O:

- Nếu tỷ lệ nguyên tử Si:O = 2, mạng lưới là không gian 3 chiều vô hạn các tứ diện $[SiO_4]^{4-}$ liên kết đỉnh, mỗi ion oxy ở đỉnh liên kết với 2 ion Si^{4+} ở tâm tứ diện, toàn bộ các ion O^{2-} và Si^{4+} liên kết với nhau, không có liên kết dư (hay bão hòa liên kết).

- Các mạch polyme $[SiO_2]_\infty$ nóng chảy tạo mạch phức hữu hạn $[SiO_2]_n$ không có điện tích dư. Chỉ số *n* là kích thước mạch polyme, có ảnh hưởng quyết định tới độ nhớt cao của hỗn hợp nóng chảy. Nhiệt độ là yếu tố ảnh hưởng rõ nhất tới kích thước mạch n.

- Khi trong hỗn hợp có những oxit khác, thường tỷ lệ O: Si > 2.

- Nếu tỷ lệ O: Si ≈ 2,5 trong mạng hình thành cấu trúc lớp tứ diện $[Si_2O_5]_\infty^{2-}$. Trong cấu trúc này, một trong ba nguyên tử oxy ở đỉnh liên kết với hai nguyên tử silic, nguyên tử thứ tư thuộc về một nguyên tử silic và không có điện tích dư. Mô hình quá trình có thể biểu diễn theo phản ứng sau:



$$2n\ SiO_2 + nO^{2-} = [SiO_2]_n^{\ 2-}$$

- Nếu tỷ lệ O : Si = 2,75 tương ứng với các phức anion gồm hai mạch tứ diện tương tác với nhau, thành mạch vô hạn theo một hướng, ký hiệu ∞. Nhóm mạch đặc trưng là amfibol $[Si_4O_{11}]_\infty^{6-}$.

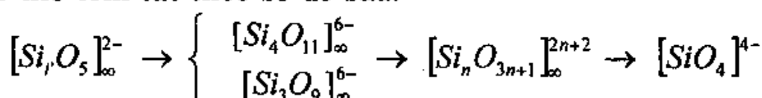
Các vòng anion tương đối nhỏ có khả năng tạo thành do phân hủy nhiệt của một mạch thành những vùng riêng biệt, ở cuối chuỗi

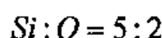
dư liên kết của một oxy còn ở chuỗi khác dư liên kết của silic. Các liên kết dư này lại liên kết tiếp tạo mạch Si – O với chiều dài mạch khác nhau, như: $[Si_3O_9]^{6-}$,$[Si_4O_{12}]^{8-}$ và $[Si_6O_{18}]^{12-}$.

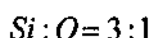
- Khi O : Si = 3,5, các nhóm phức đơn giản hơn, như $[Si_2O_7]^{6-}$. Đây là những anion phức polyme đơn giản nhất do hai tứ diện $[SiO_4]^{4-}$ tạo nên. Trong các nguyên tử oxy, chỉ có một nguyên tử có chức năng liên kết với các cation khác.

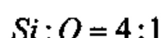
- Khi O : Si = 4 tạo anion $[SiO_4]^{4-}$. Cấu trúc cơ bản nhất của khung silicat. Tứ diện $[SiO_4]^{4-}$ có điện tích nhỏ nhất (so với các mạch silicat khác), điều này đảm bảo khả năng tạo độ bền liên kết rất cao so với những hợp chất khác.

Có thể tóm tắt theo sơ đồ sau:

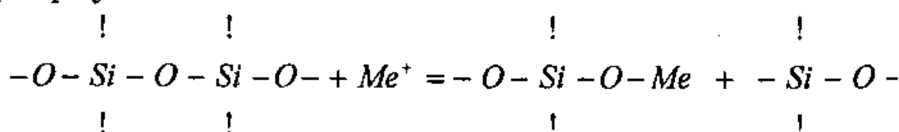








Liên kết polyme Si^{4+} và O^{2-} rất dễ bị phá vỡ khi có mặt các ion biến tính như Na^+, K^+, Ca^{2+}, Fe^{2+}... Có thể hình dung sự ngắn mạch polyme như sau:



2- Đặc trưng cấu trúc hỗn hợp silicat nóng chảy

Do bản chất cấu trúc như trên, các silicat ở trạng thái rắn và nóng chảy có những đặc trưng tương tự nhau.

Thể tích khi biến đổi từ pha rắn thành pha lỏng thay đổi không lớn (thể tích tăng khoảng 10%, khoảng cách giữa các phần tử tăng khoảng 3,3%). Lực tương tác giữa các phần tử trong pha lỏng tương tự trong pha rắn.

Ẩn nhiệt nóng chảy (ΔH_{nc}) và entropy nóng chảy (ΔS_{nc}) cũng biến đổi tương đối ít.

Ở nhiệt độ cao nhiệt dung các silicat ở trạng thái rắn và trạng thái lỏng tương tự nhau.

Phổ Rơn-ghen silicat ở trạng thái rắn và lỏng là như nhau ở khoảng nhiệt độ nóng chảy.

Các hỗn hợp silicat nóng chảy dễ tạo cấu trúc polyme, có xu hướng tạo thủy tinh khi làm nguội (có khoảng biến mềm khi chuyển từ trạng thái rắn sang trạng thái lỏng).

Chương 6

VẬT LIỆU COMPOZIT

Compozit là vật liệu tổ hợp (hoặc kết hợp) trong thành phần có từ hai cấu tử trở lên. Những cấu tử thành phần tạo thành những pha riêng biệt trong trường vật liệu, giữ được những ưu thế về tính chất của mỗi loại trong vật liệu.

Trong các thành phần của compozit, một thành phần là nền liên kết những pha phân tán. Về cấu trúc pha, compozit có thể là các tinh thể phân tán trong tinh thể, ví dụ như hệ bột ceramic phân tán trong kim loại (bột C, bột oxit trong nền sắt, thép, các compozit tự nhiên như tràng thạch, granit...); pha tinh thể phân tán trong pha vô định hình như các bột hoặc sợi ceramic phân tán trong polyme (phần lớn các sản phẩm công nghệ silicát như gạch ốp lát, sứ, đá xi măng..., bột ceramic độn trong cao su, polyme...); các pha vô định hình phân tán trong vô định hình như sợi thủy tinh, cacbon phân tán trong polyme, gỗ gồm sợi xenlulo trong lignin... Compozit gồm pha vô định hình phân tán trong tinh thể (chất liên kết) ít gặp trong thực tế.

Một trong những yêu cầu cơ bản của vật liệu compozit là vật liệu nền không tương tác hóa học với vật liệu dùng làm pha phân tán. Đây là một điều kiện cần. Dùng tính toán nhiệt động để lựa chọn các thành phần vật liệu thỏa mãn điều kiện này, tránh mò mẫm từ thực nghiệm.

6.1 LỰA CHỌN PHA RẮN CHO COMPOZIT CERAMIC - NỀN KIM LOẠI

Với compozit ceramic - nền kim loại, còn gọi là Cermet (*Ceramic - metal*). Bột ceramic phải không hòa tan vào chất nền kim loại. Các ceramic thường dùng là các oxit, carbid, nitrid và các silicat. Về mặt công nghệ, có thể chế tạo bằng các biện pháp sau:

- Luyện kim bột (trộn bột rồi dùng kỹ thuật nung kết khối),

- Trộn bột vào pha lỏng nóng chảy (bột ceramic không tương tác với kim loại nóng chảy nhưng vẫn phải đảm bảo độ bền liên kết vật lý ở vị trí tiếp xúc giữa nền và pha phân tán).

Phương trình tổng quát

Mô hình đặc trưng cho tương tác oxit - nền kim loại như sau:



$$Me^{I} + Me^{II}O \rightarrow Me^{I}O + Me^{II}$$

Với Me^{I}, Me^{II} là các kim loại I và II tương ứng.

Để xét khả năng tương tác hóa học giữa hai kim loại, ta phải tính năng lượng tự do của quá trình:

$$\Delta G^{o} = (\Delta G^{o}_{Me^{I}O} + \Delta G^{o}_{Me^{II}}) - (\Delta G^{o}_{Me^{I}} + \Delta G^{o}_{Me^{II}O})$$

Nếu giả sử:

- Các phản ứng chỉ xảy ra ở pha rắn

- Không có sự hòa tan giữa các cấu tử

- Không tính tới sự không tỷ lượng.

Để phản ứng không xảy ra ta cần ΔG^{o} càng cao càng tốt, nghĩa là: $\Delta G^{o} \rightarrow$ max.

Khi cần compozit bột oxit phân tán trong nền kim loại, mà không biết những số liệu nhiệt động cơ bản của các hợp chất, ta chọn theo hướng ΔG^{o}_{max} giảm dần theo bảng 6.1.

Bảng 6.1 *Với dãy các kim loại - bột ceramic*

Kim loại nền	Al	Ti	Zr	Hf	V	Nb	Ta	Cr	Mo	W	Ni
Oxit	ThO_2	BeO	MgO	HfO_2	ZrO_2	VO_2	Al_2O_3	TiO_2	SiO_2	Cr_2O_3	CaO

1- Với yêu cầu không có liên kết chất nền - bột độn, thuận lợi nhất là chọn các cặp kim loại - oxit có giá trị kim loại ΔG^{o}_{max} còn oxit có ΔG^{o}_{min} . Thứ tự sắp xếp là:

Kim loại	Ni, Co, Fe, W, Mo, Cr, Nb, Ta, V,Ti, Al, Zr, Hf
Oxit	ThO_2, BeO, MgO, HfO_2, ZrO_2,VO_2, Al_2O_3, TiO_2, SiO_2, Cr_2O_3

Vật liệu Ni - ThO_2 bền hơn Ni trong khoảng nhiệt độ 870÷1315°C và bền hơn hỗn hợp chịu lửa ở nhiệt độ cao hơn 1095°C.

2- Nếu vật liệu có tương tác chất nền - bột độn, tốt nhất là chọn kim loại có $|\Delta G^o_{min}|$ và oxit có ΔG^o_{max}. Thứ tự sắp xếp sẽ là:

Kim loại	Hf, Zr, Al, Ti, V, Ta, Nb, Cr, Mo, W, Fe, Co, Ni
Pha phân tán	Cr_2O_3, SiO_2, TiO_2, Al_2O_3, VO_2, ZrO_2, HfO_2, MgO, BeO, CaO, ThO_2

3- Các số liệu tính toán theo các thông số nhiệt động chuẩn. Do oxy hóa, luôn có lớp màng mỏng oxit trên bề mặt kim loại. Sự tăng hoạt độ tương tác và giảm nhiệt độ phản ứng sẽ theo hướng từ khả năng tương tác giữa kim loại và bột phân tán trở thành tương tác của các oxit bề mặt với các silicat. Để biết hợp chất gì tạo thành, có thể dùng biểu đồ pha.

Có thể xảy ra tương tác trực tiếp giữa các kim loại với các silicat trong thủy tinh hay trong gốm thủy tinh (*xitan*), cũng như với các oxit tự do. Theo các số liệu nhiệt động, các silicat chỉ có thể tác dụng với hầu hết các kim loại, trừ Cu và Pb. Điều này giải thích tại sao nhiều loại thủy tinh luôn chứa PbO. Các kim loại Cr, Nb, Ta, V, Al có thể tác dụng với FeO. Kim loại hoạt động mạnh nhất là Zr và Be, chúng tương tác với hầu như tất cả các silicat.

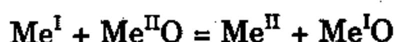
6.2 TƯƠNG TÁC KIM LOẠI - CERAMIC

Để xét tương tác kim loại - ceramic, ta dùng các phương pháp nhiệt động, các bước thực hiện thường như sau:

6.2.1 Xác lập mô hình phản ứng

Mô hình tương tác ceramic - kim loại như sau: (Me^I, Me^{II} là kim loại I và II)

Kim loại I khử kim loại II trong oxit của nó:

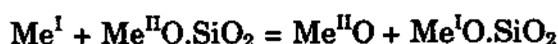


$$Me^I + Me^{II}O = Me^{II} + Me^IO$$

Kim loại I khử kim loại II trong silicat của nó:

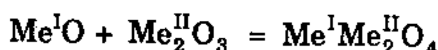


$$Me^I + Me^{II}SiO_3 = Me^ISiO_3 + Me^{II}$$



$$Me^I + Me^{II}O.SiO_2 = Me^{II}O + Me^IO.SiO_2$$

Tạo hợp chất mới từ hai oxit, ví dụ spinel:



$$Me^{I}O + Me_2^{II}O_3 = Me^{I}Me_2^{II}O_4$$

Tạo dung dịch rắn:



$$Me^{I}O = [\ Me^{II}]_{Me} + [\ O\ ]Me^{I}$$

6.2.2 Xác lập và xét dấu hàm ΔG_T^o cho mô hình đã xác lập.

$$\Delta G_T^o = \Delta H_T^o - T\Delta S_T^o$$

trong đó: $\Delta H_T^o = \Delta H_{298}^o + (H_T - H_{298})$

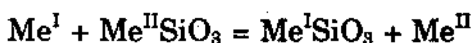
$$\Delta S_T^o = \Delta S_{298}^o + (S_T - S_{298})$$

***Bảng 6.2** Một số kết quả tính toán về các cặp tương tác*

Kiểu tương tác	Hợp chất ban đầu	Chất có thể tương tác với chất ban đầu
Oxit - kim loại	Al_2O_3	Zr
	SiO_2	Ti, Al,Zr
	MnO	
	Cr_2O_3	Mn, Nb,Ta,V,Ti,Al,Zr
	Fe_2O_3	Mo, Cr, Mn,Te,V,Ti,Al,Zr
Spinel - kim loại	$MnAl_2O_4$	Zr
	$MnCr_2O_4$	Zr, Al, Ti, V, Ta, Nb
	$MnFe_2O_4$	Zr, Al, Ti, V, Ta, Nb,Cr
	$FeAl_2O_4$	Zr, Al, Ti, V, Ta, Nb
Silicat - kim loại	$2MnO.SiO_2$	Zr, Al, Ti, V, Ta,Nb
	$3Al_2O_3.2SiO_2$	Zr
	$2FeO.SiO_2$	Zr, Al,Ti, V,Ta, Nb, Cr
Oxit - oxit	Al_2O_3	NiO, CoO, FeO, Cr_2O_3
	SiO_2	NiO, CoO, FeO, MnO, Al_2O_3, ZrO_2
	MnO	CuO, NiO, CoO, Fe_2O_3, MoO_2, Cr_2O_3
	Cr_2O_3	CuO, NiO, CoO, FeO, MnO, Cr_2O_3, TiO_2
	Fe_2O_3	CaO, NiO, CoO, MeO_2, MnO, Cr_2O_3, TiO_2
Spinel - oxit	$MnAl_2O_4$	ZrO_2
	$MnCr_2O_4$	NbO,Ta_2O_3,V_2O_5,TiO_2, ZrO_2
	$MnFe_2O_4$	Cr_2O_3, MoO_2, NbO,Ta_2O_5,V_2O_5,TiO_2, ZrO_2
	$FeAl_2O_4$	Cr_2O_3, MoO_2, NbO,Ta_2O_5,V_2O_5, TiO_2, ZrO_2
Silicat - oxit	$3Al_2O_3.2SiO_2$	FeO, MnO
	$2MnO.SiO_2$	–
	$2FeO.SiO_2$	MnO

6.3 MÔ HÌNH TƯƠNG TÁC CÁC SILICAT - KIM LOẠI

Kim loại Me^I tương tác với silicat của kim loại $Me^{II}SiO_3$ theo mô hình:



$$Me^I + Me^{II}SiO_3 = Me^ISiO_3 + Me^{II}$$

Tính năng lượng tự do Gibbs của phản ứng:

$$\Delta G^o = \Delta G^o_{Me^I SiO_3} + \Delta G^o_{Me^{II}} - \Delta G^o_{Me^I} - \Delta G^o_{Me^I SiO_3}$$

$$\Delta G^o = \Delta G^o_{Me^I SiO_3} - \Delta G^o_{Me^{II} SiO_3} + \Delta G^o_{Me^I O} - \Delta G_{Me^{II} O} + \Delta G^o_{Me^{II}} - \Delta G^o_{Me^I}$$

Đặt: $\Delta G_1^o = \Delta G^o_{Me^I SiO_3} - \Delta G^o_{Me^I SiO_3}$

(năng lượng tạo silicat từ Me^I và Me^{II})

$$\Delta G_2^o = \Delta G^o_{Me^I O} - \Delta G^o_{Me^{II} O} + \Delta G^o_{Me^{II}} - \Delta G^o_{Me^I}$$

(năng lượng Gibbs các oxit và kim loại)

Ta có: $\Delta G^o = \Delta G_1^o - \Delta G_2^o$

Thông thường $|\Delta G_2^o| >> |\Delta G_1^o|$

Để đánh giá tương tác các silicat và kim loại, có thể dùng ΔG_2^o. Các kim loại không tạo silicat bền như Cu, W, Mo, Cr, Nb, Ta và V. Từ các số liệu nhiệt động, tính được khả năng tương tác của nhóm kim loại - silicat theo bảng 6.3.

***Bảng 6.3** Khả năng tương tác kim loại - silicat*

Kim loại	Silicat có khả năng tương tác
Ni	$PbO.SiO_2$
Co	$PbO.SiO_2$, $NiO.SiO_2$
Fe, Mo, W	$PbO.SiO_2$, $NiO.SiO_2$, $CoO.SiO_2$
Cr	$PbO.SiO_2$, $NiO.SiO_2$, $CoO.SiO_2$, $FeO.SiO_2$
Nb, Ta, V	$PbO.SiO_2$, $NiO.SiO_2$, $CoO.SiO_2$, $FeO.SiO_2$, $MnO.SiO_2$
Al,Ti	$PbO.SiO_2$, $NiO.SiO_2$, $CoO.SiO_2$, $FeO.SiO_2$, $MnO.SiO_2$, $Li_2O.SiO_2$
Zr	$PbO.SiO_2$, $NiO.SiO_2$, $CoO.SiO_2$, $FeO.SiO_2$, $MnO.SiO_2$, $Li_2O.SiO_2$, Al_2O_3
Be	Có thể tương tác với hầu hết các silicat
Cu, Pb	Không tương tác với tất cả các silicat

6.4 TƯƠNG TÁC KIM LOẠI - THỦY TINH

Khi tạo compozit kim loại - thủy tinh, khả năng tương tác giữa kim loại – thủy tinh, hoặc kim loại – gốm thủy tinh là vấn đề quan tâm hàng đầu. Ta coi thủy tinh như một "dung dịch hoàn thiện" bền vững ở nhiệt độ nấu (khoảng 1500°C). Khi lượng SiO_2 quá bão hòa, SiO_2 sẽ ở dạng oxit tự do trong pha lỏng. Trong thủy tinh, còn những oxit không tạo silicat như TiO_2, B_2O_3, SnO_2, CaO. Ta coi chúng là oxit tự do khi xét tương tác. Độ chân không cao làm giảm nhiệt độ bắt đầu tương tác nền kim loại W, Mo, Nb, Ta với các oxit Al_2O_3 và SiO_2. Khi xét tương tác kim loại - oxit ở 1000 - 1800°C các tính toán nhiệt động thường ở điều kiện trung hòa.

Trường hợp không có tương tác kim loại nền - pha phân tán, tốt nhất chọn các cặp kim loại - oxit có $\Delta G^o_{T\,max}$:

ΔG^o_{max}	Ni, Co, Fe, W, Mo, Cr, Nb, Ta, V, Ti, Al, Zr, Hf
ΔG^o_{min}	ThO_2, BeO, HfO_2, ZrO_2, UO_2, Al_2O_3, TiO_2, SiO_2, Cr_2O_3

Trường hợp có tương tác nền kim loại - pha phân tán, nên chọn các cặp kim loại mà các oxit của nó có ΔG^o_{min}.

ΔG^o	Hf, Zr, Al, Ti, V, Ta, Nb, Cr, Mo, W, Fe, Co, Ni và pha phân tán
ΔG^o_{max}	Cr_2O_3, SiO_2, TiO_2, Al_2O_3, UO_2, ZrO_2, HfO_2, MgO, BeO, ThO_2

Trong môi trường oxy hóa, khi không có tương tác nền kim loại với pha bột phân tán theo dãy đã được xác lập.

Bảng 6.4 *Khả năng tạo compozit kim loại - oxit*

Kim loại	Pha phân tán
Ni, Co, Fe.	Al_2O_3, TiO_2, Cr_2O_3,
Co, Fe, W,Mo,Cr,V, Ta	MgO
Fe, W, Cr, Ti, Al, Zr	BeO
Nb, W	ZrO_2

Nếu các dãy tính toán trên chỉ ra sự không thể thực hiện được các phản ứng oxy hóa - khử giữa các cặp khảo sát thì tương tác có thể xảy ra dưới dạng tạo dung dịch rắn:



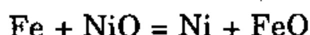
$$Me'O = [Me']_{Me''} + [O]_{Me''}$$

Theo mô hình này, oxit bị hòa tan vào kim loại tạo dung dịch rắn kim loại - oxit $[Me']_{Me''}$ và dung dịch rắn oxy $[O]_{Me''}$. Một trong những nguyên nhân cơ bản tương tác loại này do biến đổi đáng kể entropy khi tạo dung dịch rắn.

6.5 CÁC OXIT LIÊN KẾT LÀM EMAY

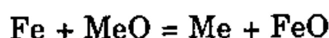
Emay là lớp men thủy tinh tráng trên bề mặt kim loại. Mục tiêu là chọn các oxit sao cho đảm bảo liên kết tốt giữa kim loại - emay. Trong thực tế, luôn có lượng nhỏ CoO và NiO cũng như một số phụ gia khác trong thành phần emay, những oxit này được gọi là những oxit tạo liên kết.

Để giải thích mối liên kết Fe - Ni, phổ biến nhất là sự tạo pin điện hóa Fe - Ni. Pin tạo sự ăn mòn và kết quả là tạo những vết xước nhỏ trên bề mặt sắt, tạo liên kết Fe - Ni bền vững. Về mặt nhiệt động, có thể giải thích do trên bề mặt Fe luôn có lớp oxit mỏng FeO, do đó sẽ xảy ra phản ứng khử tạo Ni và FeO:



$$Fe + NiO = Ni + FeO$$

Cặp kim loại Ni/Fe tạo pin với cực dương là Fe. Trong quá trình pin điện hóa hoạt động, Fe tiếp tục hòa tan tạo những vết xước trên bề mặt. Emay nóng chảy sẽ lấp đầy vào những vết xước tạo liên kết cơ học bền vững. Cơ chế tương tự cũng dùng giải thích trường hợp emay của Al - Fe, Ni - Cu (tấm kim loại Al - emay chứa FeO, tấm kim loại Ni - emay chứa Cu). Với emay cho sắt, ta có:

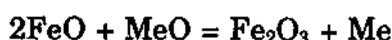


$$Fe + MeO = Me + FeO$$

Khả năng xảy ra phản ứng có thể đánh giá bằng các số liệu nhiệt động. Về mặt nhiệt động, ta có thể viết phản ứng với những kim loại sau:

Nhóm	I - II	IV	V	VI - VIII
Kim loại	Ag, Cu, Cd	Pb, Ge, Sn	Sb, As, Bi	Pt, Co, Ni, Mo, W

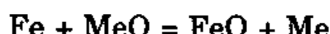
Tuy nhiên có thể xảy ra phản ứng sau:



$$2FeO + MeO = Fe_2O_3 + Me$$

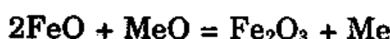
Nếu cân bằng, phản ứng chiều trái qua phải, kim loại trực tiếp bị khử trong emay. Pin tạo thành sẽ không làm tăng liên kết Fe-Me.

Cùng với điều kiện $\Delta G \leq 0$ cho phản ứng:



$$Fe + MeO = FeO + Me$$

Cần tránh xảy ra phản ứng:



$$2FeO + MeO = Fe_2O_3 + Me$$

nghĩa là: $\Delta G^0 \geq 0$

hoặc $\Delta G^o_{Fe_2O_3} - 2\Delta G^o_{FeO} \geq \Delta G^o_{MeO}$

Các tính toán chỉ ra rằng cả hai điều kiện trên thỏa mãn với các nguyên tố kim loại trong các chu kỳ bảng tuần hoàn như sau:

Nhóm	I - II	IV	V	VI - VIII
Kim loại	Cd	Ge, Sn	As	Co, Ni, Mo, W

Như vậy ngoài CoO và NiO là phổ biến, các oxit khác tạo liên kết chỉ có thể là: Cd, Ge, Sn, As, Mo và W.

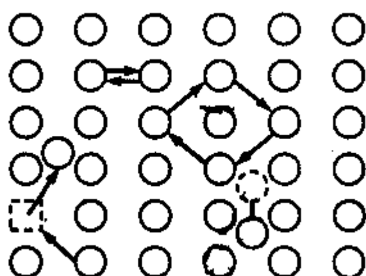
Chương 7

CÁC YẾU TỐ HÓA LÝ XÁC ĐỊNH CƠ CHẾ PHẢN ỨNG PHA RẮN

7.1 SỰ KHUẾCH TÁN TRONG CHẤT RẮN

7.1.1 Khái niệm về khuếch tán

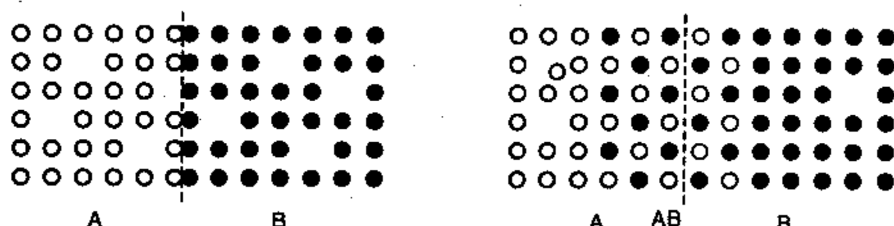
Khuếch tán là sự chuyển vận các phần tử cấu tạo nhằm cân bằng nồng độ vật chất. Động lực khuếch tán là sự khác biệt nồng độ. Ta đã chỉ ra rằng luôn tồn tại sai sót điểm trong cấu trúc mạng tinh thể khi $T > 0\ K$. Như vậy, sự khuếch tán sẽ luôn tồn tại trong tinh thể (H7.1). Về hình học, bán kính các phần tử cấu tạo (nguyên tử, ion) càng nhỏ càng dễ chuyển vị trí.



Hình 7.1 *Các hình thức tự khuếch tán trong tinh thể*

Khi các phần tử ở nút mạng chuyển vào vị trí một ô trống thì nó cũng tạo ô trống mới ở vị trí vừa chuyển đi. Vì vậy, cũng có thể xem như có sự khuếch tán các lỗ trống, với chiều ngược chiều chuyển chất.

Khi hai cấu tử A và B tiếp xúc, sự chênh lệch nồng độ lớn và phức tạp hơn rất nhiều. Giữa chúng sẽ xảy ra sự khuếch tán, trước hết trên bề mặt, sau đó vào lớp sâu bên trong. Do chênh lệch nồng độ rất lớn, khuếch tán sẽ mạnh hơn trường hợp khuếch tán trong một pha tinh thể nhiều. Quá trình có thể mô tả trong sơ đồ hình 7.2.



Hình 7.2 Sự khuếch tán tạo dung dịch rắn AB

Phản ứng pha rắn diễn ra qua bề mặt tiếp xúc pha và có thể chia làm hai giai đoạn:

- Phản ứng trên bề mặt
- Chuyển chất tới vùng phản ứng.

Giai đoạn điều khiển quá trình là giai đoạn chậm nhất. Trong trường hợp này đó là quá trình chuyển chất tới vùng phản ứng theo cơ chế khuếch tán, mà sự khuếch tán lại phụ thuộc chủ yếu vào nồng độ sai sót trong ô mạng tinh thể. Nói cách khác, sai sót trong cấu trúc sẽ là yếu tố ảnh hưởng mạnh nhất tới cơ chế và động học phản ứng pha rắn. Quá trình khuếch tán thường được mô tả bằng các định luật Fick I, Fick II và phương trình Nerst - Eistein.

7.1.2 Các định luật Fick I và II

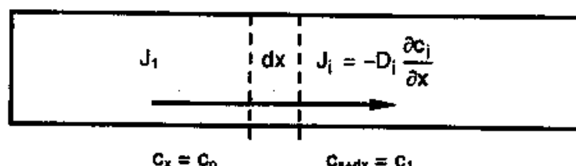
Theo định luật Fick I, sự khuếch tán xảy ra khi có chênh lệch nồng độ các phần tử i trong tinh thể. Với dòng chuyển chất ổn định, tính lượng chất J_i chuyển qua một đơn vị bề mặt vuông góc với phương chuyển x như sau (H7.3):

$$J_i = -D_i \frac{\partial c_i}{\partial x} \quad \text{(Định luật Fick I)}$$

J_i - dòng phần tử i qua một đơn vị diện tích theo hướng x

D_i - hệ số khuếch tán

$\partial c_i/\partial x$ - gradient nồng độ phần tử i theo phương x.

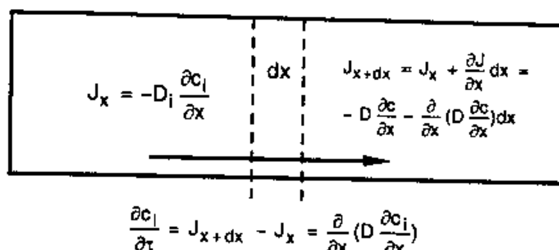


Hình 7.3 Sơ đồ phân tích định luật Fick I

Định luật Fick II mô tả biến đổi nồng độ phần tử i theo hướng x theo thời gian τ như sau (H7.4):

$$\frac{\partial c_i}{\partial \tau} = J_{x+dx} - J_x = \frac{\partial}{\partial x}(D_i \frac{\partial c_i}{\partial x}) = D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2}$$

$$\Rightarrow \quad \frac{\partial c_i}{\partial \tau} = D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2}$$



Hình 7.4 *Sơ đồ phân tích định luật Fick II*

7.1.3 Phương trình Nerst - Eistein

Các định luật Fick chỉ ra về nguyên tắc dòng chuyển chất khi có chênh lệch nồng độ. Trong môi trường độ nhớt thấp (khí, lỏng độ nhớt thấp), những mô tả trên tỏ ra hiệu quả. Với các chất rắn, khái niệm mức biến đổi thường dùng về hình thức tương tự như khái niệm nồng độ trong dung dịch thực, nhưng khác về bản chất. Hơn nữa, dòng chuyển chất còn phụ thuộc vào các yếu tố cấu trúc tinh thể. Các phương trình Fick không mô tả được vấn đề này.

Nếu hiểu động lực quá trình như lực f (lực f không chỉ là lực cơ học) tác dụng làm phần tử i dịch chuyển với vận tốc v_i nào đó. Tốc độ tỷ lệ với động lực quá trình, ta viết:

$$v_i \sim f \Rightarrow \ f = - B_i . v_i \ \Rightarrow -B_i = \frac{v_i}{f}$$

dấu "–" chỉ sự ngược hướng động lực và vận tốc; B_i - hệ số tỷ lệ.

Trường hợp chung B_i được coi là độ linh động của cấu tử i. Trong từng trường hợp cụ thể, B_i có ý nghĩa vật lý riêng, phụ thuộc động lực quá trình. Ta làm rõ hơn trong một số trường hợp sau đây.

1- Trong phản ứng hóa học

Động lực quá trình (f) là thế hóa μ hoặc phần mol riêng phần của năng lượng tự do G, $\mu_i = \dfrac{\partial G}{\partial n_i}$. Trong 1$mol$ chất rắn có N phần tử (N - số Avogadro). Nếu coi lực tác dụng theo phương x lên mỗi phần tử là như nhau, có thể viết:

$$f = \frac{1}{N}\frac{d\mu_i}{dx}$$

Nếu tốc độ khuếch tán ổn định, dòng cấu tử qua một đơn vị diện tích vuông góc trong một đơn vị thời gian có trị số bằng vận tốc:

$$-B_i = \frac{v_i}{f} = \frac{v_i}{\dfrac{1}{N}\cdot\dfrac{d\mu_i}{dx}} \Rightarrow J_i = -\frac{1}{N}\frac{d\mu_i}{dx}.B_i.c_i$$

Nếu tính $d\mu_i = RT.\mathrm{d}(\ln c_i)$, phương trình Nerst - Eistein cho dòng vận chuyển chất rắn trong phản ứng hóa học được viết như sau:

$$J_i = -\frac{RT}{N}\frac{dc_i}{dx}.B_i$$

So với phương trình Fick I, $J_i = -D_i\dfrac{\partial c_i}{\partial x}$; ta có:

$$D_i = kT.B_i$$

Với k là hằng số Boltzman.

2- Dòng ion, độ dẫn điện ion

Thế hóa là động lực quá trình tạo dòng ion và do đó tạo dòng điện (bỏ qua độ dẫn của electron và không xét điện trường ngoài).

Theo phương trình Nerst - Eistein:

$$-B_i = \frac{v_i}{f} \Rightarrow -B_i = \frac{J_i}{\dfrac{\partial E}{\partial x}} = \frac{J_i}{\dfrac{1}{zN}\dfrac{\partial \mu_i}{\partial x}}$$

N - số những ion chuyển tạo dòng điện;

z - điện tích một ion.

Ta đã biết, khi so sánh với phương trình của định luật Fick I:

$$D_i = kT.B_i$$

Cường độ dòng điện có thể tính:

$$J_i = -\sigma_i E = -NzB_i.E$$

⇒ Độ dẫn điện σ tương đương với độ linh động B_i, tức là:

$$\sigma_i = zN.B_i$$

Quan hệ giữa hệ số khuếch tán D_i và độ dẫn điện như sau:

$$\sigma_i = \frac{Nz^2}{kT}.D_i$$

3- Dòng khuếch tán lỗ trống

Nếu khuếch tán thực hiện theo cơ chế lỗ trống, hệ số khuyếch tán D sẽ tỷ lệ thuận với nồng độ lỗ trống $C_{\square}$, tần số chuyển nguyên tử ω và cấu trúc mạng tinh thể α. Khi tính tới hệ số chuyển chất a_o, biểu thức có thể viết như sau:

$$D = \alpha.a_o^2.\omega.C_{\square}$$

$$= \alpha.a_o^2.\kappa.\nu.\exp\left(\frac{\Delta S_{\square} + \Delta S_{kt}}{R}\right)\exp\left(-\frac{\Delta H_{\square} + \Delta H_{kt}}{RT}\right)$$

D - hệ số khuếch tán

α - hệ số phụ thuộc hình học tinh thể (hoặc cấu hình tinh thể)

a_o - hằng số chuyển chất

ω - tần số chuyển nguyên tử từ vị trí cân bằng vào lỗ trống

$C_{\square}$ - nồng độ lỗ trống

κ - hệ số truyền đặc trưng cho xác suất của các nguyên tử có đủ năng lượng chuyển vào vị trí lỗ trống;

ν - tần số chuyển

$\Delta H_{\square}$ và $\Delta S_{\square}$ - enthalpy và entropy tạo lỗ trống

ΔH_{kt} và ΔS_{kt} - enthalpy và entropy hoạt hóa sự chuyển chất do khuếch tán.

Cường độ chuyển chất do khuếch tán trong không gian tinh thể phụ thuộc vào mức tạo lỗ trống trong tinh thể và tăng theo nồng độ lỗ trống. Tuy nhiên, biểu thức thể hiện mối liên hệ đơn giản giữa hệ số khuếch tán và nồng độ lỗ trống chỉ đúng khi nồng độ lỗ trống tương đối nhỏ, và sự chuyển nguyên tử theo cơ chế khuếch tán vào nút mạng trống không ảnh hưởng nhau. Trong trường hợp ngược lại, hệ số khuếch tán tỷ lệ với các đại lượng biểu diễn xác suất lấp đầy lỗ trống nút mạng gần nhất. Vì vậy, với các tinh thể không tỷ lượng $MX_{1-\gamma}$, trong đó, sự thiếu hụt cấu tử X gây nên bởi sự tạo lỗ trống trong các nút mạng $X(V_X)$, hệ số khuếch tán của cấu tử X sẽ là:

$$D_X = D_{\square\gamma}(1 - \gamma)$$

$D_{\square}$ - hệ số khuếch tán lỗ trống.

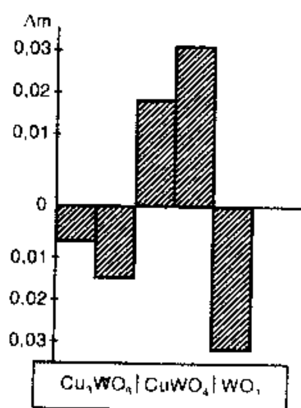
Giả sử giữa các lỗ trống tồn tại một lực đẩy và do đó *có một lượng lỗ trống γ' trở nên có trật tự, nghĩa là tạo hợp chất mới* $MX_{1-\gamma'}$, ta viết:

$$D_X = D_{\square}\gamma\left(1 - \frac{\gamma}{\gamma'}\right)$$

Khi $\gamma = \gamma'$, hệ số $D_{\square} = 0$, tức là các lỗ trống trở nên không linh động và mất khả năng tham gia vào sự chuyển chất của cấu tử X (chuyển lỗ trống).

7.2 CÁC PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU CƠ CHẾ PHẢN ỨNG PHA RẮN

Các phản ứng pha rắn đều xảy ra nhờ dòng khuếch tán vật chất, nhưng chỉ khi dòng khuếch tán tạo hợp chất hóa học ở pha rắn mới gọi là có phản ứng pha rắn. Trong phần này ta xét một số mô hình về cơ chế phản ứng pha rắn.



Hình 7.5 *Biến đổi khối lượng của các tấm oxit theo Turban - Varner*

7.2.1 Phương pháp Turban - Varner

Xác định hướng chuyển chất trong quá trình phản ứng theo biến đổi khối lượng các tác nhân riêng biệt và sản phẩm phản ứng bằng màng ngăn. Nghiên cứu phản ứng:

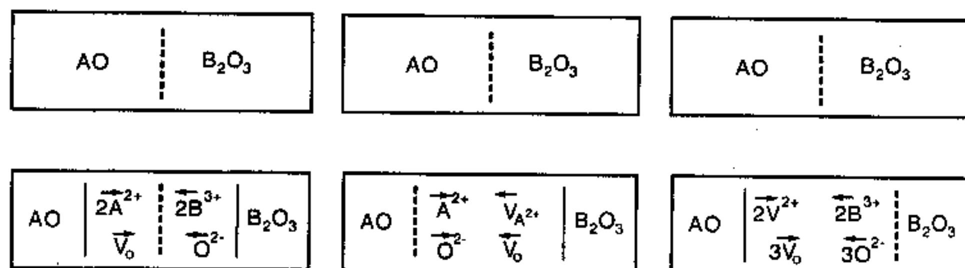


$$Cu_3WO_6 + 2WO_3 = 3CuWO_4$$

Ghi nhận biến đổi khối lượng của các tấm Cu_3WO_6, WO_3 và $CuWO_4$ người ta thấy phản ứng thực hiện được nhờ sự khuếch tán trên thực tế một lượng tương đương các ion Cu và W qua lớp sản phẩm phản ứng (H7.5).

7.2.2 Phương pháp màng ngăn (*Bengso - Iagitr*)

Để nghiên cứu phản ứng pha rắn, người ta dùng các tấm màng ngăn trơ (không tham gia phản ứng) bằng Pt, Mo và W đặt ở giữa các tác nhân tham gia phản ứng và xem xét vị trí tương đối của sản phẩm phản ứng so với màng ngăn. Từ đó xét đoán khả năng phản ứng, đánh giá hướng và tốc độ quá trình.

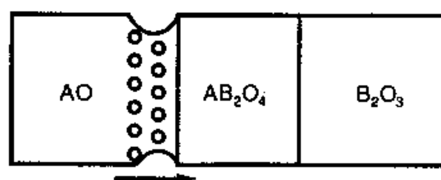


Hình 7.6 Nghiên cứu phản ứng $AO + B_2O_3 = AB_2O_4$ theo phương pháp màng ngăn

Quá trình chuyển chất trong phản ứng hệ AO - B_2O_3 có thể:

- Chuyển chất AO theo một chiều
- Chuyển chất B_2O_3 theo một chiều
- Chuyển các cation theo hai hướng ngược chiều.

Màng ngăn cũng có thể là bề mặt tự nhiên của một tác nhân tham gia phản ứng. Thường chọn bề mặt tác nhân có lượng nhỏ làm chuẩn. Trong trường hợp này, cơ chế phản ứng BO - Al_2O_3 có thể hình dung ở hình 7.7. Sự khuếch tán một chiều để lại những lỗ trống phía AO.

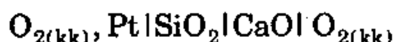


Hình 7.7 Sơ đồ quá trình chuyển AO một chiều tạo lỗ trống, không dùng màng trơ

Phương pháp màng ngăn không chính xác trong trường hợp phản ứng xảy ra theo cơ chế khuếch tán một chiều.

7.2.3 Phương pháp điện hóa

Đây là phương pháp rất hiệu quả để nghiên cứu cơ chế phản ứng pha rắn. Khi nghiên cứu phản ứng CaO với SiO_2, lập mạch điện:



$$O_{2(kk)}, Pt | SiO_2 | CaO | O_{2(kk)}$$

Hướng xuất hiện suất điện động tương ứng với mô hình chuyển một hướng CaO. Thế khuếch tán (khoảng 40 - 60*mV*) được tạo bởi tốc độ chuyển Ca^{2+} cao hơn so với O^{2-}. Suất điện động tuyệt đối của pin là thước đo nhạy tới mức có thể xác định vai trò của electron tự do hoặc lỗ trống trong quá trình chuyển chất (suất điện động càng cao, vai trò này càng giảm).

7.3 MÔ HÌNH PHẢN ỨNG PHA RẮN

Lý thuyết nhiệt động nghiên cứu phản ứng pha rắn được Varner và sau đó là Smalsrid phát triển.

Xét mô hình phản ứng tạo spinel:



$$AO + B_2O_3 = AB_2O_4$$

Theo Varner:

1- Tốc độ phản ứng bị giới hạn bởi sự khuếch tán các ion qua lớp sản phẩm phản ứng tạo thành.

2- Lớp sản phẩm phản ứng là sít chặt và chứa trong nó những sai sót không cân bằng (lệch mạng, bề mặt hạt) không ảnh hưởng tới độ linh động của các ion.

3- Phản ứng trên giới hạn pha xảy ra nhanh hơn quá trình khuếch tán qua lớp sản phẩm, vì vậy, trên giới hạn pha xuất hiện vùng cân bằng nhiệt động.

4- Các ion riêng biệt chuyển động trong lớp phản ứng không ảnh hưởng lẫn nhau; trên tiết diện bất kỳ của sản phẩm luôn đảm bảo cân bằng điện tích.

Dòng ion *I* qua một đơn vị diện tích trong một đơn vị thời gian có thể tính theo biểu thức:

$$I_i = \frac{D_i c_i z_i}{RT} \cdot \frac{\partial \eta_i}{\partial x}$$

D_i - hệ số khuếch tán ion i; c_i - nồng độ ion i (*đ.l.g/cm*^{3})

z_i - điện tích ion; $\partial\eta/\partial x$ - gradient thế hóa ion i (tính theo *đ.l.g*).

7.3.1 Mô hình phản ứng kiểu AO + B_2O_3 = AB_2O_4 (H7.8)

Các sơ đồ điển hình mô tả cơ chế chuyển chất trong phản ứng:



$$AO + B_2O_3 = AB_2O_4$$

Nếu cơ chế điều khiển là: $D_{A^{2+}} >> D_{O^{2-}}$ và $D_{B^{3+}} >> D_{O^{2-}}$ (khuếch tán ngược chiều) cân bằng dòng cấu tử:

$$I_{A^{2+}} = -I_{B^{3+}} \quad \Rightarrow \quad I_{A^{2+}} + I_{B^{3+}} = 0$$

Do: $$I_i = \frac{D_i c_i z_i}{RT} \cdot \frac{\partial \eta_i}{\partial x} = \frac{D_i c_i z_i}{RT}\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x} + z_i . q\frac{\partial \varphi}{\partial x}\right)$$

μ - thế hóa;

q - điện tích electron;

φ - thế khuếch tán.

Nếu dòng cấu tử theo chiều ngược nhau cân bằng, có thể viết:

$$I_{A^{2+}} + I_{B^{3+}} = \frac{D_{A^{2+}} c_{A^{2+}} z_{A^{2+}i}}{RT} . (\frac{\partial \mu_{A^{2+}}}{\partial x} + z_{A^{2+}} q \frac{\partial \varphi}{\partial x})$$
$$+ \frac{D_{B^{3+}}\ c_{B^{3+}}\ z_{B^{3+}}}{RT} . (\frac{\partial \mu_{B^{3+}}}{\partial x} + z_{A^{2+}} q \frac{\partial \varphi}{\partial x})$$

Tiếp tục biến đổi:

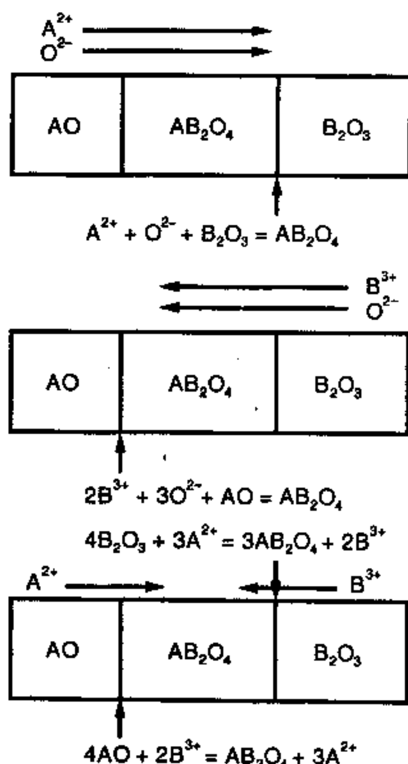
$$\frac{\partial \varphi}{\partial x} = \frac{D_{A^{2+}} c_{A^{2+}} z_{A^{2+}i} \dfrac{\partial \mu_{A^{2+}}}{\partial x} + D_{B^{3+}} c_{B^{3+}} z_{B^{3+}} \dfrac{\partial \mu_{B^{3+}}}{\partial x}}{D_{A^{2+}} c_{A^{2+}} z_{A^{2+}} + D_{B^{3+}} c_{B^{3+}} z_{B^{3+}}} . \frac{1}{q}$$

Thế giá trị $\partial\varphi/\partial x$ vào phương trình dòng cấu tử $I_{A^{2+}}$ ta có:

$$I_{A^{2+}} = \frac{D_{A^{2+}}\ c_{A^{2+}}\ z_{A^{2+}}}{RT} (\frac{\partial \mu_{A^{2+}}}{\partial x} + Z_{A^{2+}} q \frac{\partial \varphi}{\partial x})$$

$$\frac{4}{3}\frac{\partial \mu_{AO}}{\partial x} = \frac{\partial \mu_A}{\partial x} - \frac{2}{3}\frac{\partial \mu_{B^{3+}}}{\partial x} = 2\frac{\partial \tilde{\mu}_{A^{2+}}}{\partial x} - 2\frac{\partial \tilde{\mu}_{B^{3+}}}{\partial x}$$

với: $\tilde{\mu}_{A^{2+}}$; $\tilde{\mu}_{B^{3+}}$ là thế hóa các ion tương ứng tính theo đ.l.g.



a) Các ion linh động nhất là A^{2+} và O^{2-}. Những ion này dịch chuyển tới lớp phân chia AB_2O_4 - B_2O_3 với lượng tương đương và tương tác với B_2O_3 tạo sản phẩm

b) Các ion linh động hơn là B^{3+} và O^{2-}. Chúng chuyển qua lớp sản phẩm và phản ứng tại lớp giới hạn AO - AB_2O_4

c) Sản phẩm phản ứng được tạo thành ở cả hai phía do sự khuếch tán ngược các ion

Hình 7.8 *Sơ đồ nguyên lý chuyển chất của phản ứng*



$$AO + B_2O_3 = AB_2O_4$$

Nếu coi dòng sản phẩm phản ứng I cũng bằng dòng khuếch tán, tức là $I = I_{A^{2+}}$, có thể viết:

$$I = -\frac{1}{RT}\frac{D_{A^{2+}}c_{A^{2+}}z_{A^{2+}i} + D_{B^{3+}}c_{B^{3+}}z_{B^{3+}}}{D_{A^{2+}}c_{A^{2+}}z_{A^{2+}i} + D_{B^{3+}}c_{B^{3+}}z_{B^{3+}}}\left[\frac{\partial\mu_{A^{2+}}}{\partial x} + \frac{\partial\mu_{B^{3+}}}{\partial x}\right]$$

Biểu diễn thế hóa μ_{AO} và $\mu_{B_2O_3}$ qua thế điện hóa và thế hóa ion:

$$\mu_{AO} = \eta_{A^{2+}} + \eta_{O^{2-}} = \mu_{A^{2+}} + \mu_{O^{2-}}$$

$$\mu_{B_2O_3} = 2\eta_{B^{3+}} + 3\eta_{O^{2-}} = 2\mu_{B^{2+}} + 3\mu_{O^{2-}}$$

Lấy hiệu hai phương trình:

$$\mu_{AO} - \frac{1}{3}\mu_{B_2O_3} = \mu_{A^{2+}} - \frac{2}{3}\mu_{B^{3+}}$$

và do: $$\frac{\partial\mu_{AO}}{\partial x} = -\frac{\partial\mu_{B_2O_3}}{\partial x}$$

Để tính dòng ion, lấy tích phân phương trình dòng I, chú ý các điều kiện biên như trên, có:

$$\dot{n} = -\frac{S}{\Delta x} \cdot \frac{D_{A^{2+}} c_{A^{2+}} z_{A^{2+}i} . D_{B^{3+}} c_{B^{3+}} z_{B^{3+}}}{D_{A^{2+}} c_{A^{2+}} z_{A^{2+}i} + D_{B^{3+}} c_{B^{3+}} z_{B^{3+}}} \frac{4}{3RT} (\mu'_{AO} - \mu''_{AO})$$

μ'_{AO} và μ''_{AO} là thế hóa của AO trên giới hạn phản ứng.

Với trường hợp khuếch tán một chiều, bằng cách phân tích tương tự, có:

$$\dot{n} = -\frac{S}{\Delta x} \cdot \frac{D_{Me^{2+}} c_{Me^{2+}} z_{Me^{2+}i} . D_o c_o z_o}{D_{Me^{2+}} c_{Me^{2+}} z_{Me^{2+}} + D_o c_o z_C} \frac{1}{RT} (\mu'_{MeO} - \mu''_{MeO})$$

trong đó c là độ linh động của cation.

Lấy tích phân phương trình dòng n:

$$\frac{\partial \Delta x}{\partial \tau} = \frac{\dot{n}}{\tilde{\upsilon}} \quad \Rightarrow \quad \Delta x^2 = 2k_\tau . \tilde{\upsilon} . \tau$$

$\tilde{\nu}$ - sự tăng thể tích sản phẩm khi chuyển 1 đ.l.g ion

τ - thời gian; k_τ - hằng số tốc độ phản ứng.

Như vậy, lượng sản phẩm quá trình phản ứng pha rắn tuân theo quy luật parabol, không phụ thuộc bản chất ion giới hạn quá trình. Khi tính tới bản chất ion trong quá trình khuếch tán tạo lớp sản phẩm phản ứng, các hằng số tốc độ có thể khác nhau:

a- Nếu $\overline{D}_{B^{3+}} \gg \overline{D}_{A^{2+}} \gg \overline{D}_{O^{2-}}$

thì $$k_\tau = z_{A^{2+}} c_{A^{2+}} \overline{D}_{A^{2+}} \frac{4}{3RT} (\mu'_{AO} - \mu''_{AO})$$

b- Nếu $\overline{D}_{A^{2+}} \gg \overline{D}_{B^{3+}} \gg \overline{D}_{O^{2-}}$

thì $$k_\tau = z_{B^{3+}} c_{B^{3+}} \overline{D}_{B^{3+}} \frac{4}{3RT} (\mu'_{AO} - \mu''_{AO})$$

c- Nếu $\overline{D}_{A^{2+}} \gg \overline{D}_{O^{2-}} \gg \overline{D}_{B^{3+}}$

thì $$k_\tau = z_{O^{2-}} c_{O^{2-}} \overline{D}_{O^{2-}} \frac{4}{RT} (\mu'_{AO} - \mu''_{AO})$$

d- Nếu $\overline{D}_{O^{2-}} \gg \overline{D}_{A^{2+}} \gg \overline{D}_{B^{3+}}$

thì $$k_\tau = z_{A^{2+}} c_{A^{2+}} \overline{D}_{A^{2+}} \frac{4}{RT} (\mu'_{AO} - \mu''_{AO})$$

với $\overline{D}_{A^{2+}}, \overline{D}_{B^{3+}}, \overline{D}_{O^{2-}}$ là hệ số khuếch tán trung bình của các ion trong khoảng $(\mu'_{AO} - \mu''_{AO})$.

Giá trị hệ số khuyếch tán trung bình có thể định nghĩa như sau:

$$\overline{D}_{A^{2+}} = \frac{\int_{\mu'_{AO}}^{\mu''_{AO}} D_{A^{2+}}\, d\mu_{AO}}{\int_{\mu'_{AO}}^{\mu''_{AO}} d\mu_{AO}} = \frac{\int_{a'_{AO}}^{a''_{AO}} d\ln a_{AO}}{\ln \dfrac{a'_{AO}}{a''_{AO}}}$$

Theo Smalsrid:

$$D_{A^{2+}} = D_{A^{2+}(a_{AO}=1)}.a_{AO}^{n_A} = D_{A^{2+}(a_{B_2O_3}=1)}.a_{B_2O_3}^{-n_A}$$

n_A - hệ số đặc trưng kiểu mất trật tự trong cấu trúc sản phẩm phản ứng, được tính theo biểu thức sau:

$$[i_A] = \kappa.P_{O_2}^{\pm\frac{1}{n_A}}$$

$[I_A]$ - nồng độ sai sót do chuyển ion A^{2+}; κ - hằng số.

Thay giá trị $a'_{AO} = 1 \Rightarrow a''_{AO} = \exp\dfrac{\Delta G^o}{RT}$ vào phương trình tính $D_{A^{2+}}$, ta có thể tính giá trị trung bình hệ số khuếch tán của các ion như sau:

$$\frac{\overline{D}_{A^{2+}}}{\overline{D}_{A^{2+}(a_{AO}=1)}} = \frac{RT}{|a_A \Delta G^o|}(1 - e^{nA\frac{\Delta G}{RT}})$$

Cơ chế của phản ứng loại này rất quan trọng với những phản ứng trong môi trường khí quyển. Nếu sản phẩm phản ứng có độ dẫn đủ lớn, các cation cùng với một đương lượng electron chuyển dịch theo cùng một chiều, trong khi đó oxy có thể chuyển qua pha khí ở miền giới hạn phân chia AO - AB_2O_4 và AB_2O_4 - B_2O_3. Nếu như dòng dẫn electron lớn hơn nhiều dòng cation $\overline{D}_{O^{2-}} \gg \overline{D}_{A^{2+}} \gg \overline{D}_{B^{3+}}$ thì hằng số tốc độ phản ứng tính theo trường hợp (d).

Mức mất trật tự ô mạng của sản phẩm và mức độ chuyển chất không phải luôn tỷ lệ thuận với nhau, ngay cả khi phản ứng xảy ra ở nhiệt độ cao. Trong hệ có thể tồn tại những vùng nhỏ được coi là cân bằng. Quá trình chuyển cation điều khiển tốc độ

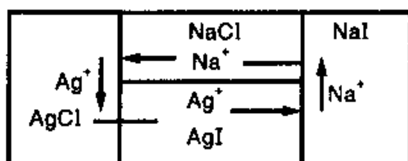
chuyển chất, nếu sự chuyển oxy xảy ra với tốc độ cao qua pha khí và giới hạn giữa các tinh thể. Ví dụ, khi tạo các oxit molipđat đồng, trong đó các lỗ trống trong mạng molipden là các sai sót vừa là quá trình chính trong mạng, vừa là cơ chế điều khiển tốc độ chuyển chất. Nếu sự chuyển các cấu tử qua pha khí bị loại trừ hoặc bị giới hạn thì tốc độ tương tác pha rắn bị giới hạn bởi sự chuyển dịch của những cấu tử không phải là quá trình chính mà là những cấu tử có độ linh động nhỏ nhất trong ô mạng.

7.3.2 Mô hình phản ứng trao đổi AX + BY = AY + BX

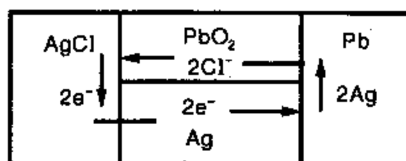
Tùy thuộc độ linh động của các ion và sự tạo thành dung dịch rắn giữa các tác nhân khi phản ứng mà cơ chế có khác nhau. Trường hợp tạo dung dịch rắn hạn chế, độ linh động các cation cao hơn các anion, có hai cơ chế có thể:

a- Theo Iosita: Sản phẩm tạo thành BX và AY nằm giữa lớp tác nhân phản ứng. Sản phẩm do khuếch tán ngược chiều các cation vì thực tế các anion có độ linh động rất thấp. Cần cố định P, T và áp suất hơi riêng phần của các tác nhân tham gia phản ứng.

b- Theo Varner: Do độ hòa tan ion và độ linh động của ion A^+ vào tinh thể BX và của ion B^+ vào tinh thể AY rất nhỏ, quá trình pha rắn xảy ra do khuếch tán các cation riêng biệt nếu trạng thái hệ chỉ phụ thuộc nhiệt độ và áp suất (bởi vì hệ gồm ba pha rắn). Để tính tốc độ phản ứng, cần biết biến đổi năng lượng tự do Gibbs và hệ số khuếch tán của cation trong tinh thể AX và BY.

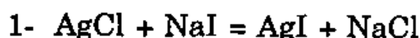


Hình 7.9 *Sơ đồ phản ứng* $Na^+ + AgCl = Ag^+ + NaCl$



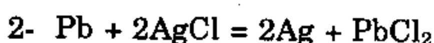
Hình 7.10 *Sơ đồ phản ứng* $Pb + 2AgCl = 2Ag + PbCl_2$

Xét các phản ứng:



1- $AgCl + NaI = AgI + NaCl$

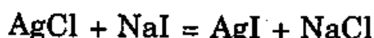
Theo Varner: quá trình bắt đầu khi trên bề mặt tiếp xúc các tinh thể AgCl - NaI tạo các mầm tinh thể AgI. Khi đó, trong tinh thể AgI sẽ thiếu Ag và trong tinh thể NaI thiếu I. Nhờ vậy, ở điểm tiếp xúc khác của AgCl - NaI tạo mầm pha tinh thể NaCl. Quá trình lặp lại cho tới khi thiết lập trạng thái cân bằng tĩnh, xác lập theo tốc độ tạo thành và phát triển mầm tinh thể. Kết quả là tạo thành các sản phẩm nằm giữa các tác nhân ban đầu. Các ion có cùng điện tích trong các pha khác nhau sẽ chuyển dịch sao cho tạo dòng khép kín, như chỉ ra trên sơ đồ hình 7.9.



2- $Pb + 2AgCl = 2Ag + PbCl_2$

Trường hợp này, phần tử khuếch tán chính là nguyên tử kim loại chứ không phải ion và electron. Sơ đồ chỉ ra cho một quá trình lý tưởng. Do sự tích tụ các chất trong một phần các chất tham gia phản ứng, ở phần khác lại có sự tổn thất vật chất, sẽ xảy ra hiện tượng tạo ứng suất, gây biến dạng dẻo và lệch mạng trong tinh thể (H7.10).

3- Trao đổi kép trong hỗn hợp bột:



$$AgCl + NaI = AgI + NaCl$$

Varner đưa ra sơ đồ vòng khép kín mô tả phản ứng xảy ra trong hệ bột. Trong trường hợp này, quá trình được tăng cường nhờ sự giảm khuếch tán các ion theo bề mặt hạt, giới hạn hạt và sức căng sai sót. Các tính toán sơ bộ chỉ ra rằng khi kích thước hạt khoảng $10^{-4} cm$, trong nhiều hệ bột phản ứng trao đổi kép sẽ phải thực hiện trong thời gian dài, do đó, tốc độ quá trình nói chung bị giới hạn bởi sự tạo mầm hoặc tương tác trên giới hạn pha.

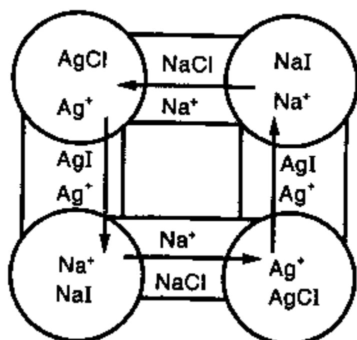
4- Phản ứng trao đổi với sự tạo pha khí:



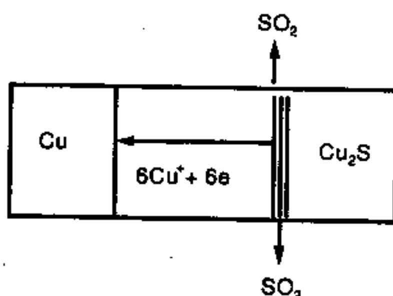
$$Cu_2S + 2Cu_2O = 6Cu + SO_2$$

Phản ứng trao đổi với sự tạo pha khí là loại phản ứng khá quan trọng về ảnh hưởng của môi trường tới tốc độ phản ứng. Cơ chế phản ứng vẫn luôn là vấn đề khó xác định.

Phản ứng $Cu_2S + 2Cu_2O = 6Cu + SO_2$ xét theo từng giai đoạn riêng trong những phần khác nhau của hệ (tương tự quá trình điện hóa dung dịch nước).



Hình 7.11 Trao đổi trong hệ *$AgCl + NaI = AgI + NaCl$*



Hình 7.12 Cơ chế phản ứng *$Cu_2S + 2Cu_2O = 6Cu + SO_2$*

5- Phản ứng trao đổi tạo hợp chất không tỷ lượng và các lỗ trống trật tự: Phần trên, khi xét tốc độ khuếch tán, ta đã giả sử trường hợp giữa các lỗ trống tồn tại một lực đẩy và do đó *có một lượng lỗ trống γ trở nên có trật tự, nghĩa là tạo hợp chất mới $MX_{1-\gamma}$.*

Quá trình cơ bản có thể mô tả bằng phương trình:



$$2Li^+ \longrightarrow M^{2+} + V''$$

M^{2+} - cation hóa trị 2; V - lỗ trống.

Khi đốt nóng $LiZn_{0,5}Ge_{1,5}O_4$ và $ZnSO_4$ tới 400°C, xảy ra phản ứng: $2LiZn_{0,5}[Li_{0,5}Ge_{1,5}]O_4 + ZnSO_4 \longrightarrow 2\ Zn[Ge_{1,5}V_{0,5}]O_4 + Li_2SO_4$

Các cation trong dấu ngoặc [ ] chiếm vị trí bát diện, còn các cation phía trước dấu [ ] chiếm vị trí tứ diện trong cấu trúc spinel.

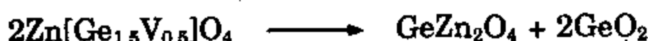
Trong spinel ban đầu, mạng bát diện được đặc trưng bởi phân bố trật tự các ion Li^+ và Ge^{4+}. Trong sản phẩm phản ứng các ion Ge^{4+} và lỗ trống cation (siêu cấu trúc 3:1). Nhờ sự tương tự nhau về cấu trúc giữa tác nhân và sản phẩm, phản ứng sẽ xảy ra theo cơ chế topo (cơ chế biến đổi chất rắn, trong đó cấu trúc tác nhân hoàn toàn không biến đổi và đó cũng là cấu trúc cơ sở của sản phẩm). Các lỗ trống tạo thành làm tăng khuếch tán cation và hoàn thiện tương tác ở nhiệt độ tương đối thấp. Về mặt nhiệt động, năng lượng tự do Gibbs của quá trình (ở 400°C) tính được như sau:

$$\Delta G^o_{ZnSO_4} = -962 \quad kJ/mol$$

$$\Delta G^o_{Li_2SO_4} = -1410 \ kJ/mol$$

$$\Delta G_{ph.u} = -1410 - (-962) = -448 \ kJ/mol \ < 0$$

Sản phẩm phản ứng $Zn[Ge_{1,5}V_{0,5}]O_4$ giả bền, ở 600°C biến đổi thuận nghịch thành hỗn hợp cơ học của hai oxit:

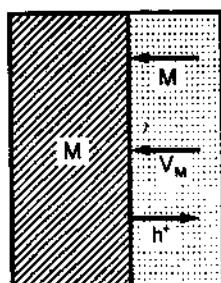


$$2Zn[Ge_{1,5}V_{0,5}]O_4 \longrightarrow GeZn_2O_4 + 2GeO_2$$

Sản phẩm có độ bền tương đối, nếu kích thước các ion thay thế liti không lớn hơn 0,97*nm*.

7.3.4 Chuyển chất qua giới hạn pha

Giai đoạn quan trọng của mọi phản ứng pha rắn là quá trình chuyển chất qua giới hạn phân chia pha giữa tác nhân phản ứng - sản phẩm phản ứng. Giới hạn phân chia pha là trở lực ngăn cản dòng vật chất từ tác nhân này tới tác nhân khác, trên giới hạn phân chia pha xuất hiện các bước nhảy thế hóa. Với sự tăng chiều dày lớp phản ứng, trở lực khuếch tán tăng, bước nhảy thế hóa giảm và tiến tới không khi cân bằng.



***Hình 7.13** Dòng chuyển hóa chất oxy hóa kim loại*

Phản ứng oxy hóa kim loại

Khi oxy (X) tác dụng với kim loại (M) sẽ tạo lớp oxit MX trên bề mặt. Để phản ứng tiếp, các tác nhân phải vượt qua lớp phản ứng. Giả thiết lỗ trống cation $V_M^\bullet$ là tâm nhận electron.

Dòng chuyển chất qua $1cm^2$ bề mặt lớp màng với khoảng cách x tính từ bề mặt kim loại là:

$$J_{h^\bullet} = -D_{h^\bullet}\frac{d[h^\bullet]}{dx} - [h^\bullet]B_{h^\bullet}\frac{d\varepsilon}{dx}$$

$$J_{V_M^{\cdot}} = -D_{M_M}\frac{d[V_M^{\cdot}]}{dx} + [V_M^{\cdot}]B_{V_M^{\cdot}}\frac{d\varepsilon}{dx}$$

Các số hạng $-D_{h^\bullet}\frac{d[h^\bullet]}{dx}$ và $-D_{M_M^\bullet}\frac{d[V_M^\bullet]}{dx}$ của hai phương trình là dòng khuếch tán nồng độ, số hạng còn lại là dòng chuyển chất do thế sinh ra trên lớp sản phẩm phản ứng. Do hướng của thế ε ngược dòng chuyển $h^\bullet$ nên số hạng thứ hai của phương trình đầu có dấu "–", còn số hạng thứ hai của dòng chuyển $V_M^\bullet$ có dấu "+".

Cơ chế các phản ứng ở giới hạn phân chia pha ít được nghiên cứu. Nếu coi tiếp xúc ở vùng phản ứng là lý tưởng, một số cơ chế có thể:

1- Cấu trúc mạng tinh thể của một trong các tác nhân ban đầu không thay đổi. Ví dụ trên giới hạn MgO - $MgCr_2O_4$ sản phẩm phản ứng và các tác nhân có cấu trúc giống nhau, do tạo thành cấu trúc bó chặt tâm mặt các ion O^{2-}.

2- Cấu trúc mạng tinh thể của một trong các tác nhân biến đổi thành mạng tinh thể của sản phẩm. Ví dụ trên giới hạn Al_2O_3 - $CoAl_2O_4$ khi tương tác corund α - Al_2O_3 với CoO xảy ra quá trình như sau: cấu trúc lục giác sít chặt của các ion O^{2-} đặc trưng với corund bị biến đổi do các phần tử thay thế lẫn nhau tạo cấu trúc spinel. Độ linh động của các cation Co^{2+} lớn hơn nhiều so với cation Al^{3+} và ion O^{2-}. Các mặt phẳng của các ion oxy với cấu trúc sít chặt nhất không bị biến đổi khi chuyển từ mạng tác nhân phản ứng thành sản phẩm phản ứng.

3- Cấu trúc các tác nhân và sản phẩm là khác nhau. Giới hạn pha bị phá hủy và tương tác cấu trúc giữa các tác nhân và sản phẩm hoàn toàn không tồn tại.

Khi không có sự tiếp xúc lý tưởng của bột các tác nhân, sự chuyển chất qua các lỗ xốp được thực hiện nhờ sự bốc hơi. Tốc độ của quá trình có thể bị giới hạn bởi tốc độ bốc hơi - ngưng tụ hoặc chuyển khí từ giới hạn pha rắn này tới giới hạn pha rắn khác.

7.3.5 Ảnh hưởng sai sót không tỷ lượng tới phản ứng pha rắn

Tốc độ phản ứng pha rắn phụ thuộc cơ chế và cơ chế phụ thuộc nhiều vào kiểu sai sót không tỷ lượng trong cấu trúc:

1- Theo cơ chế khuếch tán các tác nhân ngược chiều, hằng số tốc độ phản ứng sẽ tỷ lệ với hệ số khuếch tán của những cation có độ linh động kém hơn, nghĩa là tỷ lệ với nồng độ lỗ trống cation. Nếu khuếch tán theo cơ chế lỗ trống, trong pha không tỷ lượng sẽ dư kim loại và nồng độ lỗ trống cation tăng. Các cation khuếch tán nhanh hơn và phản ứng xảy ra mạnh hơn trong pha tỷ lượng.

2- Nếu phản ứng xảy ra do khuếch tán một chiều cation hoặc anion thì hiệu ứng không tỷ lượng phụ thuộc vào tỷ lệ $\overline{D}_A$ và $\overline{D}_K$. Nếu $\overline{D}_A > \overline{D}_K$ trong pha không tỷ lượng dư kim loại và phản ứng xảy ra nhanh hơn trong pha tỷ lượng. Nếu $\overline{D}_A < \overline{D}_K$ hiệu ứng tăng tốc tương tự chuyển tới pha không tỷ lượng với sự dư oxy.

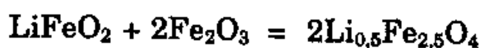
3- Nếu sự tạo sản phẩm xảy ra do sự khuếch tán một chiều một loại cation nào đó và electron, đồng thời với oxy chuyển qua pha khí thì sự dư kim loại trong sản phẩm sẽ dẫn tới sự tăng tốc độ quá trình.

Xét phản ứng $AO + B_2O_3 = AB_2O_4$ yếu tố ảnh hưởng tới sự dư oxy (không tỷ lượng) là thế hóa của oxy trong hệ (biến đổi khi nhiệt độ không đổi). Thế hóa của oxy phụ thuộc vào thành phần và điều này không chỉ ảnh hưởng tới thành phần các tác nhân tham gia phản ứng mà còn tới cả thành phần sản phẩm. Trong bất kỳ phản ứng thực tế nào, các cơ chế chuyển chất khác nhau có thể đồng thời tác dụng, khi các thông số trạng thái biến đổi sẽ làm chuyển đổi cơ chế chuyển chất của hệ.

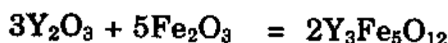
Với các phản ứng ferit hóa theo mô hình:



$$MO + Fe_2O_3 = MFe_2O_4 \quad \text{(M: Zn, Mg, Ni, Fe)}$$



$$LiFeO_2 + 2Fe_2O_3 = 2Li_{0,5}Fe_{2,5}O_4$$

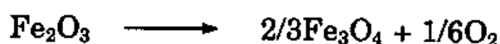


$$3Y_2O_3 + 5Fe_2O_3 = 2Y_3Fe_5O_{12}$$

Sản phẩm phản ứng là các ferit với cấu trúc granat. Khi thí nghiệm với các chất dạng đơn tinh thể cũng như đa tinh thể với độ tinh khiết rất cao, nung sơ bộ trong môi trường khí với nồng độ oxy cố định, nhằm ổn định thành phần các tác nhân không tỷ lượng, các oxit kết tinh rất tốt.

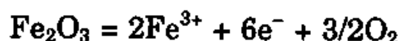
Hệ MgO - Fe_2O_3, khi áp suất oxy $P_{O_2} = 10^5 Pa$, cơ chế chuyển chất tạo spinel chính là khuếch tán ngược chiều các cation trong cấu trúc sít chặt của oxy. Tốc độ quá trình được xác định bởi độ linh động của cation chậm nhất là Mg^{2+}. Spinel hình thành trong các điều kiện như vậy có thành phần cố định chặt chẽ, còn các oxy không tương tác không tạo dung dịch rắn với spinel.

Khi áp suất oxy giảm trên giới hạn Fe_2O_3 - "$MgFe_2O_4$" xảy ra sự phân hủy một phần hematit tạo manhetit:



$$Fe_2O_3 \longrightarrow 2/3Fe_3O_4 + 1/6O_2$$

Hơn nữa, sự hòa tan oxy trong ferit dẫn tới tạo pha không tỷ lượng $Mg_{1-x}Fe_{2+x}O_{4+v}$ có tính dẫn electron và nồng độ lỗ trống cation cao. Tốc độ phản ứng pha rắn tăng do tăng khả năng chuyển chất theo phản ứng:



$$Fe_2O_3 = 2Fe^{3+} + 6e^- + 3/2O_2$$

Nếu như phản ứng xảy ra trong hệ kín với thể tích pha khí giới hạn, thì ở 1273 K sự chuyển chất bị giới hạn bởi quá trình bay hơi - ngưng tụ hecmatit.

Ngay trong phản ứng pha rắn đơn giản nhất cần nắm vững sản phẩm tạo thành như thế nào, các cơ chế chuyển chất đồng thời tác dụng ra sao, để có thể kiểm soát các điều kiện phản ứng (nhiệt độ, thành phần, mức độ nghiền, thành phần pha khí...) cho phép điều khiển quá trình.

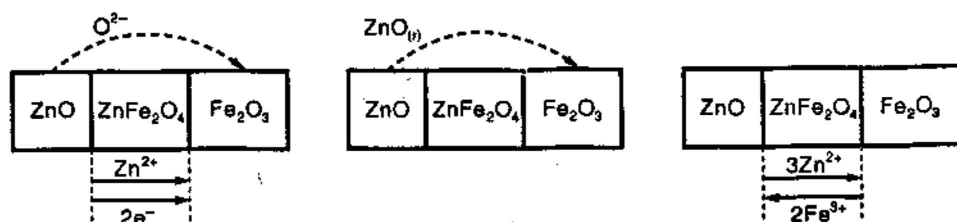
Hệ NiO - Fe_2O_3 khi áp suất oxy P_{O_2} giảm và mức không tỷ lượng (nồng độ lỗ trống cation) của spinel tạo thành tăng, năng lượng hoạt hóa giảm đáng kể, bằng 393*kJ/mol* với $P_{O_2} = 3.10^{-3}$Pz và nồng độ lỗ trống $c = 10^5$ (trong khoảng 1140 - 1190 K).

Hệ ZnO – Fe_2O_3 (trong khoảng 1050 - 1100 K)

1- Ferit tạo ra dạng tấm chậm hơn dạng bột rời (hiệu ứng xảy ra ngược lại với hệ MgO - Fe_2O_3 và NiO - Fe_2O_3).

2- Sự tăng thế hóa của oxy làm tăng sự không tỷ lượng của các oxit và sản phẩm phản ứng khi làm tăng tốc độ tạo spinel trong điều kiện động học (hiệu ứng này cũng ngược lại với hiệu ứng trong hệ MgO - Fe_2O_3 và NiO - Fe_2O_3).

3- Khi tiến hành thực nghiệm trong các điều kiện có thể lấy pha khí ra khỏi môi trường phản ứng (các tấm hỗn hợp được bao quanh bởi khối bột đủ lớn trong ống nhỏ được hút chân không). Sự tăng thế hóa của oxy chỉ liên quan tới sự thay đổi thành phần của các oxit, làm giảm tốc độ tạo ferit.

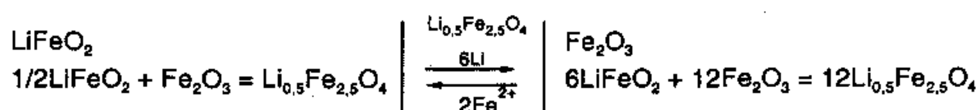


Hình 7.14 *Sơ đồ chuyển chất trong phản ứng tạo spinel $ZnFe_2O_4$*

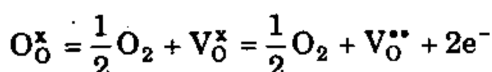
Vấn đề trở nên rõ hơn, nếu ferit kẽm là pha lẫn, ngược lại với spinel sắt - nikel và sắt - magiê, trong đó sự chuyển các cation được thực hiện theo các nút mạng. Vì vậy, hệ số khuếch tán của các ion tăng theo sự giảm μ_{O_2}. Đồng thời năng lượng hoạt hóa tương ứng giảm từ 336 thành 239*kJ/mol* với các mẫu ở áp suất P_{O_2} bằng 10^5 và 10^{-4} tương ứng.

Xét các điều kiện nhiệt động, trong khoảng áp suất P_{O_2} nghiên cứu, cơ chế chủ yếu là khuếch tán các ion Zn^{2+} và các electron sự chuyển đồng thời O_2 qua pha khí.

Hiệu ứng biến đổi P_{O_2} và sự không tỷ lượng của các oxit cũng thấy trong hệ $LiFeO_2$ - Fe_2O_3, sản phẩm của phản ứng này, tương tự như trong hệ Fe_2O_3 - ZnO, là pha lẫn. Cơ chế có xác suất lớn nhất là khuếch tán ngược chiều các ion Li^+ và Fe^{3+} theo các nút mạng tương ứng với sơ đồ:



Sự tăng sản phẩm không tỷ lượng $Li_{0,5}Fe_{2,5}O_{4+\gamma}$ kèm sự tạo pha lẫn, trong đó có thể chuyển chất nhiều hơn nhờ chuyển các cation theo nút mạng. Quá trình tạo pha lẫn phức tạp hơn. Xét sự tạo ferit trong hệ Y_2O_3 - Fe_2O_3, trong mọi điều kiện thực nghiệm, sản phẩm đầu tiên là ferit $YFeO_3$ (cấu trúc peroxit), tiếp sau đó, do khuếch tán đồng thời Fe^{3+} và O^{2-} chuyển thành ferogranat. Sự tăng tốc độ tạo sản phẩm cùng với sự giảm P_{O_2} có thể tạo lỗ trống trong mạng anion:

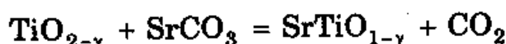


$$O_O^x = \frac{1}{2}O_2 + V_O^x = \frac{1}{2}O_2 + V_O^{\bullet\bullet} + 2e^-$$

Với phản ứng tạo ferit, sai sót không tỷ lượng có ảnh hưởng quan trọng bậc nhất tới cơ chế phản ứng pha rắn. Cường độ phản ứng có thể xác định theo giai đoạn điều khiển, nếu biết cơ chế chuyển chất và dạng mất trật tự trong sản phẩm phản ứng.

Để có thể xác định loại sai sót không tỷ lượng điều khiển tốc độ quá trình, có thể mô hình theo hai quá trình điều khiển là sự tạo mầm hoặc các phản ứng trên giới hạn pha. Quá trình khuếch tán ảnh hưởng tới sự tạo mầm nhiều hơn là tới phản ứng bề mặt phân chia pha.

Xét phản ứng:



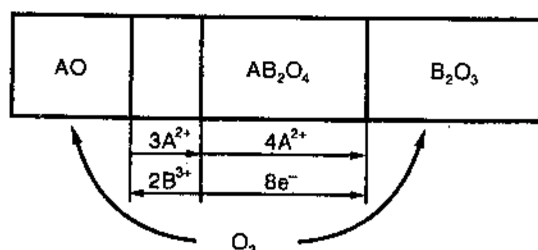
$$TiO_{2-\gamma} + SrCO_3 = SrTiO_{1-\gamma} + CO_2$$

Nếu quá trình điều khiển là khuếch tán, mô tả động học phản ứng tốt nhất bằng mô hình tạo mầm. Từ các số liệu thực nghiệm, khi mức không tỷ lượng của rutil tăng, tần số và năng lượng hoạt hóa khuếch tán của các phần tử đang kiểm soát quá trình (Sr^{2+}) giảm. Sr^{2+} chuyển động của khó hơn do sự tích tụ các ion lẫn Ti^{4+} và phụ thuộc vào mức không tỷ lượng của rutil tăng. Năng lượng hoạt hóa khuếch tán của ion Sr^{4+} giảm do số liên kết Sr - O giảm.

7.3.6 Ảnh hưởng của các sai sót không cân bằng tới tốc độ và cơ chế phản ứng pha rắn

Các sai sót cấu trúc kiểu biến vị, lệch mạng và bề mặt tự do luôn có ảnh hưởng nhất định tới tương tác pha rắn, đặc biệt với hệ phân tán cao, có vùng phản ứng đủ lớn. Nếu dùng các phương pháp đồng hóa đặc biệt (hóa học hoặc cơ học), thể tích vùng phản ứng trở nên đủ lớn so với thể tích toàn hệ, thì khuếch tán không phải là quá trình điều khiển, nghĩa là các sai sót trên thực tế không ảnh hưởng tới phản ứng.

Khi nhiệt độ giảm, vai trò khuếch tán trong phản ứng pha rắn giảm. Do lỗ trống kết tụ và biến vị tích tụ, do tương tác các sai sót điểm, cơ chế khuếch tán của phản ứng biến đổi theo cơ chế chuyển chất do lệch mạng. Vai trò của các sai sót cấu trúc của các tác nhân trong cơ chế phản ứng pha rắn xem hình 7.15.



Hình 7.15 *Cơ chế phản ứng tạo AB_2O_4 từ đơn tinh thể AO và bột đa tinh thể B_2O_3*

Do tương tác của tác nhân đơn tinh thể AO và tác nhân đa tinh thể B_2O_3 tạo thành hai lớp spinel:

1- Lớp có cấu trúc chặt chẽ, hoàn thiện do khuếch tán một chiều các cation.

2- Lớp có cấu trúc xốp, không hoàn thiện tạo thành do khuếch tán các cation linh động nhất A^{2+} và các electron và chuyển đồng thời O_2 qua pha khí.

Quan hệ giữa những cơ chế tạo spinel có thể được xác định bởi giới hạn kích thước ba pha $AO_{(R)}$ + $B_2O_{3(R)}$ + khí. Với bất kỳ một tác dụng nào làm tăng kích thước giới hạn pha (nghiền, nén) đều có thể dẫn tới tương tác pha rắn.

Nếu $D_O << D_B < D_A$, thì:

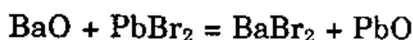
$$\frac{\Delta x_1}{\Delta x_2} \approx (\frac{k_1}{k_2})^{\frac{1}{2}} = (8\frac{D_B}{D_A})^{\frac{1}{2}}$$

Δx_1, Δx_2 - chiều dày lớp sản phẩm, tạo thành do khuếch tán ngược các cation đồng thời chuyển oxy qua không khí

k_1, k_2 - hằng số tốc độ các quá trình 1 và 2.

Một cơ chế đặc biệt xảy ra trong hỗn hợp BeO - Al_2O_3. Trong phản ứng này, quá trình bắt đầu bằng việc thủy tinh hóa sơ bộ các tác nhân rắn. Sau đó, tạo các sản phẩm giả bền vô định hình (crizoberi $BeAl_2O_4$) không có sự phá hủy các pha đang tồn tại. Sự tồn tại các pha như vậy làm giảm năng lượng hoạt hóa quá trình tạo sản phẩm (70÷110*kJ/mol*) so với năng lượng hoạt hóa quá trình tự khuếch tán Be^{2+} và Al^{3+} trong các oxit Al_2O_3 và BeO (500*kJ/mol*).

Thay BeO bằng CaO, MgO và BaO làm giảm khả năng phản ứng của các cấu tử và tạo các pha giả bền. Trong hệ MeO - Al_2O_3 (Me - các kim loại Mg, Ca, Ba) năng lượng hoạt hóa tạo các hợp chất xấp xỉ năng lượng hoạt hóa quá trình tự khuếch tán trong các oxit tương ứng. Sự tạo các pha giả bền trong hệ MeO - Al_2O_3 phụ thuộc vào mức ion hóa liên kết trong tinh thể cấu tử tham gia phản ứng: chênh lệch mức ion hóa càng nhỏ, khả năng tạo pha giả bền càng lớn. Các giả thiết cơ chế các phản ứng pha rắn còn rất giới hạn khi ứng dụng. Các pha lỏng trung gian tạo thành được xem như điều kiện cần khi tương tác pha rắn, đặc biệt trong các phản ứng giữa các oxit và halogen, ví dụ:



$$BaO + PbBr_2 = BaBr_2 + PbO$$

Khi nghiên cứu phản ứng tự xảy ra:



$$PbO_2 + WO_2 = PbWO_4$$

Cơ chế phản ứng theo các giai đoạn như sau:

- Phân hủy PbO_2 thành PbO (tỏa nhiệt)
- Oxy hóa WO_2 thành WO_3 (thu nhiệt)
- Chuyển PbO trên bề mặt hạt WO_2 qua pha khí theo cơ chế khuếch tán bề mặt qua miền tiếp xúc hạt; tương tác PbO với oxit vonfram và sự nóng chảy eutecti; tạo sản phẩm $PbWO_4$ từ hỗn hợp eutecti ở nhiệt độ > 1000°C ($PbO + WO_3 = PbWO_4$).

Bảng 7.1 *Cơ chế chuyển chất của một số phản ứng pha rắn*

Phản ứng	Điều kiện thực hiện	Cơ chế chuyển khối chủ yếu
(1)	(2)	(3)
$CaO + SiO_2 = CaO.SiO_2$	Không khí, 1273 - 1473 K	Chuyển Ca^{2+} và e^- qua lớp sản phẩm đồng thời chuyển O_2 qua không khí.
$1/2R_2O_3 + 1/2Fe_2O_3 = RFeO_3$ (R: La, Nd)	Không khí, 1073 -1473 K	Chuyển R^{3+} và e^- qua lớp sản phẩm đồng thời chuyển O_2 qua không khí.
$MgO + Fe_2O_3 = MgFe_3O_4$	Không khí, 1073 - 1373 K	Chuyển M^{2+} và e^- qua lớp sản phẩm đồng thời chuyển O_2 qua không khí.
$MgO + Al_2O_3 = MgO.Al_2O_3$	Không khí, 1773K	Khuếch tán ngược các cation trong khung oxy.
$ZnO + Al_2O_3 = ZnO.Al_2O_3$	Không khí, 1523 - 1653 K	Khuếch tán một chiều Zn^{2+} và O^{2-} qua sản phẩm hoặc chuyển Zn^{2+} và e^- và chuyển O_2 qua không khí.
$TiO_2 + Fe_2O_3 = Ti.Fe_2O_5$	Không khí, tác nhân dạng tấm 1173 - 1323 K	Hai cơ chế: 1- Khuếch tán ngược chiều các cation 2- Chuyển các ion $Ti^{4+} + Fe^{2+}$ ($Fe^{3+} + e^-$) đồng thời chuyển O_2 qua pha khí từ giới hạn $TiO_2 \vert$ sản phẩm tới giới hạn $Fe_2O_3 \vert$ sản phẩm.
$BaO + BaWO_4 = Ba_2WO_5$	Không khí, hỗn hợp tác nhân bột. 1073 - 1173 K	Khuếch tán ngược chiều Ba^{2+} và W^{6+} qua lớp sản phẩm
$CoO + Al_2O_3 = CoAl_2O_4$	Đơn tinh thể	Khuếch tán ngược Co^{2+} và Al^{3+}
$MgO + Fe_2O_3 = MgFe_2O_4$	Không khí, đơn tinh thể MgO trong bột	Hai cơ chế: 1- Khuếch tán ngược cation 2- Mg^{2+} và e^- chuyển qua lớp sản phẩm.

Bảng 7.1 (tiếp theo)

(1)	(2)	(3)
$CoO + SiO_2 = Co_2SiO_4$	Fe_2O_3, 1473 K	Khuếch tán ngược Co^{2+} và lỗ trống qua lớp sản phẩm, đồng thời chuyển O_2 qua không khí.
$CoO + TiO_2 = Ti_2SiO_4$	Không khí, 1273 - 1473 K	Khuếch tán ion Co^{2+} và e^- qua lớp sản phẩm, đồng thời chuyển O_2 qua không khí.
$MO+ZnFe_2O_4 = MFe_2O_4+ZnO$ (M: Ni, Mg)	Không khí, hỗn hợp bột và tấm, 1473 K	Khuếch tán ngược các cation Zn^{2+} và M^{2+}.
$NiO + Cr_2O_3 = NiCr_2O_4$	Hỗn hợp bột và tấm, 1128 - 1296	Khuếch tán ngược các ion Ni^{2+} và Cr^{3+} qua lớp sản phẩm phản ứng.
$NiO + Cr_2O_3 = NiCr_2O_4$	Không khí, đơn tinh thể và bột nén chặt. 1473 - 1773K	Khuếch tán Cr^{3+} và e^- đồng thời chuyển oxy qua pha khí.

Chương 8

NHỮNG BIẾN ĐỔI KHÔNG THAY ĐỔI THÀNH PHẦN

Trong chất rắn, những biến đổi như biến đổi thù hình hoặc kết khối không có sự thay đổi thành phần hóa của vật liệu, nhưng tính chất và khả năng tham gia phản ứng của chúng hoàn toàn thay đổi.

8.1 BIẾN ĐỔI THÙ HÌNH

8.1.1 Phân loại biến đổi thù hình

Biến đổi thù hình là sự biến đổi cấu trúc tinh thể mà không có sự thay đổi thành phần hóa học của chất rắn. Biến đổi thù hình chỉ xảy ra với một số chất rắn. Theo Bugger, có thể phân loại các biến đổi thù hình như sau:

- Biến đổi bậc một (có sự biến đổi số phối trí ban đầu)
- Biến đổi bậc hai (không liên quan tới biến đổi số phối trí)
- Biến đổi do sai sót cấu trúc
- Biến đổi do thay đổi kiểu liên kết hóa học.

8.1.2 Biến đổi phối trí bậc một

Biến đổi bậc một là biến đổi làm thay đổi số phối trí ban đầu. Trong biến đổi loại này, phối trí cũ bị phá hủy tạo nên dạng phối trí mới. Nội năng của hệ biến đổi mạnh. Biến đổi loại này cũng có thể phân làm hai loại:

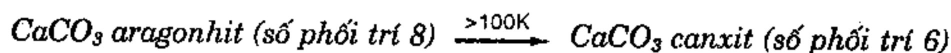
- Biến đổi hình dạng (do tạo lực căng hay ứng suất nội)
- Biến đổi cấu trúc (hay sắp xếp lại cấu trúc).

Ví dụ 8.1



Đây là biến đổi hình dạng, ô mạng bị kéo theo một hướng, năng lượng giữa hai dạng không khác nhau nhiều, tốc độ quá trình tương đối nhanh. Cấu trúc dạng phối trí thấp kém sít chặt hơn, nhưng entropy cao, nhiệt dung và nội năng hai dạng là tương đương.

Ví dụ 8.2



$CaCO_3$ *aragonhit (số phối trí 8)* $\xrightarrow{>100K}$ $CaCO_3$ *canxit (số phối trí 6)*

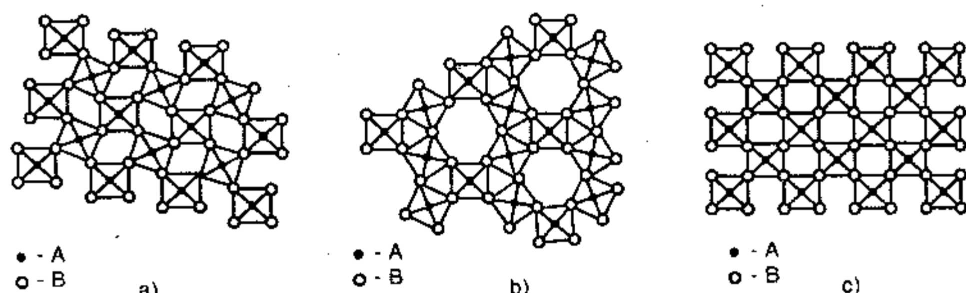
Đây là dạng biến đổi có sự sắp xếp lại cấu trúc. Quá trình chuyển qua cấu trúc trung gian, số phối trí không phải 6, mà cũng không phải là 8. Biến đổi có rào năng lượng tương đối lớn, vì vậy, tốc độ biến đổi chậm.

Bảng 8.1 *Biến đổi thù hình của một số oxit có biến đổi phối trí*

Ôxit	Cấu trúc ở áp suất thường	Số phối trí cation	Điều kiện biến đổi		Cấu trúc pha sau biến đổi	Số phối trí cation
			$P.10^{-8}$ (*Pa*)	T (*K*)		
ZnO	Wurtzit	4	105	473	-	6
$LiAlGeO_4$	**Fenasit**	4;4;4	25	723	Spinel	4;6;6
$MgGeO_3$	Piroxen	4;6	40	973	Ilmenhit	6;6
$CdTiO_3$	Ilmenhit	6;6	25	773	Perovskit	12;6
SiO_2	Quắc	4	130	1473	Rutil	6
$CrVO_4$	-	4;6	60	1023	Rutil	6;6

8.1.3 Biến đổi phối trí bậc hai

Biến đổi phối trí bậc hai là những biến đổi không liên quan gì tới những biến đổi cấu trúc của các ion bao quanh (phối trí), mà liên quan tới những biến đổi của các ion ở khoảng cách tương đối xa. Nói cách khác, những biến đổi liên quan tới sự sắp xếp một nhóm ion thay đổi vị trí tương đối với nhau hoặc các đa diện phối trí bị xô lệch. Sơ đồ biến đổi trong hợp chất kép AB có cấu trúc tấm chỉ ra trên hình 8.1:



Hình 8.1 *Sơ đồ biến đổi với sự biến đổi phối trí bậc hai*

- Trường hợp (a): số phối trí của ion A là 4, còn số phối trí của ion B là 2.

- Trường hợp (b): cấu trúc thay đổi không đáng kể và không có sự thay đổi liên kết, không có sự biến đổi phân bố của những ion liền kề. Nội năng của hệ có biến đổi, nhưng không nhiều.

Biến đổi thù hình: β - *quắc* $\xrightarrow{573^\circ C}$ α - *quắc* là biến đổi bậc hai. Số phối trí không bị biến đổi, nhưng những nhóm đa diện phối trí dường như bị xô lệch. Do hàng rào năng lượng thấp, tốc độ quá trình tương đối nhanh, chỉ bị giới hạn bởi độ dẫn nhiệt.

Dạng (a), trong đó các nguyên tử phối trí bậc hai phân bố gần nhau, đặc trưng bởi nội năng thấp hơn và thường là dạng bền hơn ở nhiệt độ thấp. Nhiệt độ tăng, biên độ dao động nguyên tử dạng (a) tăng. Tới nhiệt độ biến đổi thù hình, (a) chuyển thành (b) do thuận lợi hơn về năng lượng. Nhiệt độ tăng tiếp, các nguyên tử tiếp tục bị xáo trộn và (b) chuyển thành (c). Dạng (b) và (c) tương tự nhau, khi đốt nóng dễ chuyển hóa lẫn nhau. Nếu quá trình chuyển xảy ra nhanh, thì dạng trung gian (b) là dạng thù hình nhiệt độ cao. Dạng này rời rạc hơn, nên entropy và nhiệt dung cao.

Ngoài biến đổi với sự dịch chuyển các nguyên tử như trên, có thể có sự kết cấu lại cấu trúc chuyển từ dạng (c) thành (a). Ở dạng (a), các nguyên tử giữ nguyên số phối trí (là 4 với các nguyên tử A và 2 với nguyên tử B) với dạng (b), nhưng khác nhau bởi số phối trí bậc hai. Khi kết cấu lại cấu trúc (ví dụ sfalerit và wurtzit), dạng phối trí mới chỉ xuất hiện với điều kiện phá hủy sơ bộ liên kết cũ, do đó, tốc độ biến đổi chậm.

Về năng lượng, khi đốt nóng, dạng bền nhiệt độ thấp *(a)* sẽ đạt mức năng lượng Gibbs để xảy ra cân bằng (a) và (b). Quá trình biến đổi *(a)* → *(b)* rất chậm khi cân bằng (ở nhiệt độ T_{bd}) do hàng rào năng lượng cao. Ở nhiệt độ $T > T_{bd}$ thì sự tạo *(b)* nhanh hơn vì các phần tử có năng lượng phụ, cho phép vượt rào thế năng. Khi nhiệt độ giảm $T < T_{bd}$, quá trình ngược *(b)* → *(a)* rất chậm. Tùy tốc độ giảm nhiệt độ, tốc độ biến đổi *(b)* → *(a)* giảm. Nếu $T < T_{bd}$ rất ít, tốc độ quá trình vô cùng chậm. Như vậy, mặc dù *(b)* là dạng bền ở nhiệt độ cao, nhưng nếu làm lạnh nhanh (tôi), thì *(b)* vẫn có thể tồn tại ở nhiệt độ thường. *Ta nói (b) ở trạng thái giả bền*. Độ bền của trạng thái giả bền được xác định bởi hàng rào thế năng rất cao. Rào thế năng này có thể giảm do tác dụng các dạng năng lượng không phải nhiệt khác như trường điện từ, cơ, nhiệt ...

Khi không có tác động yếu tố bên ngoài, biến đổi cấu trúc lan truyền trong mạng tinh thể ở dạng sóng, tác động chậm. Tốc độ quá trình tăng khi có các tạp chất hòa tan, ngay cả khi hàm lượng vô cùng nhỏ (vi lượng) ngưng tụ trên bề mặt tinh thể. Nếu các chất ở nhiệt độ biến đổi có áp suất hơi cao, có khả năng xảy ra cơ chế bay hơi–ngưng tụ: dạng giả bền nhanh chóng chuyển sang trạng thái hơi, nhờ đó tốc độ biến đổi tăng lên đáng kể.

8.1.4 Biến đổi do sai sót cấu trúc

Quá trình mất trật tự có thể có do lệch mạng hoặc sai sót điểm.

Lệch mạng có thể xảy ra với spinel có ion các kim loại chuyển tiếp với các anion đối xứng bao quanh (Mn^{3+} và Cu^{2+}) và các vật liệu sắt từ khi chuyển sang trạng thái thuận từ bằng cách đổi hướng mômen từ của các ion.

Sai sót điểm có thể xảy ra do phân bố lại các nguyên tử ở nút mạng tinh thể. Với tinh thể YF_3, ở nhiệt độ $T > 1350°C$, ô mạng anion chuyển thành dạng "giả lỏng" với sự tăng entropy ($\Delta S = 24 J/mol.K$), lớn hơn entropy nóng chảy ($\Delta S_{nc} = 19{,}6 J/mol.K$). Sai sót kiểu này có thể dẫn tới tạo những loại siêu cấu trúc khác nhau.

Ta xét một số trường hợp cụ thể:

- Thứ tự 1:1 trong mạng bát diện, khi $T \leq 120°C$ với các chất sắt từ. Kết quả sự mất trật tự là chuyển mạng lập phương thành trực thoi và tăng điện trở.

- Thứ tự 1:3 trong mạng bát diện, xuất hiện khi $T \leq 1020°C$ trong ferit liti $Fe^{3+}[Li^{1+}_{0,5}Fe^{3+}_{1.5}]O_4$.

- Thứ tự 1:5 trong mạng bát diện γ - Fe_2O_3. Do trật tự lỗ trống và các ion Fe^{3+} tạo mạng $Fe^{3+}[Fe^{3+}_{5/3}V_{1/3}]O_4$ với tỷ số trục c : a = 3.

- Thứ tự 1:1 trong mạng tứ diện của ferocromit liti $[Li^{1+}_{0,5}Fe^{3+}_{0,5}Cr_2]O_4$.

Nghiên cứu động học quá trình tạo siêu cấu trúc, người ta thấy rằng với các ferit cũng như kim loại nóng chảy, sự tạo trật tự chia làm hai giai đoạn:

1- Giai đoạn nhanh, đặc trưng bởi sự xuất hiện phát triển các pha trật tự;

2- Giai đoạn chậm hơn, đặc trưng bằng sự những vùng (*doment*) kết tụ được tạo thành sau khi chúng va chạm vào nhau.

Tốc độ tạo siêu cấu trúc của ferit liti phụ thuộc nhiều vào quá trình công nghệ chế tạo và mức không tỷ lượng oxy. Quá trình công nghệ ảnh hưởng tới hoạt tính của sự lệch mạng, còn mức không tỷ lượng chỉ nói về bản chất sai sót chính trong tinh thể. Các biến đổi liên quan tới lệch mạng thường xảy ra với tốc độ cao. Các biến đổi các sai sót điểm, liên quan tới khuếch tán các nguyên tử hoặc ion, có tốc độ tương đối thấp.

8.1.5 Biến đổi có sự biến đổi liên kết hóa học

Biến đổi loại này được chia làm nhiều nhóm riêng, bởi biến đổi không chỉ kèm theo biến đổi hình thái tinh thể, mà còn liên quan tới biến đổi trạng thái electron. Thường biến đổi pha rắn có sự biến đổi liên kết hóa học xảy ra rất chậm, chỉ trong những điều kiện tự nhiên hoặc kỹ thuật rất chặt chẽ. Các biến đổi thù hình tóm tắt trong bảng 8.2.

Ví dụ 8.3 C kim cương thành C grafit. Liên kết cộng hóa trị chuyển thành liên kết một phần kim loại chỉ có thể xảy ra ở nhiệt độ và áp suất rất cao. Ngược lại, thiếc trắng (liên kết kim loại) khi làm lạnh nhanh có thể chuyển thành thiếc xám (liên kết cộng hóa trị).

Các biến đổi thù hình tóm tắt trong bảng 22.

Bảng 8.2 *Phân loại biến đổi thù hình theo Bugger*

Dạng biến đổi	Tốc độ biến đổi
Biến đổi phối trí bậc một	
- Biến dạng	Nhanh
- Biến đổi cấu trúc	Chậm
Biến đổi phối trí bậc hai	
- Biến đổi lẫn lộn	Nhanh
- Biến đổi cấu trúc	Chậm
Mất trật tự	
- Lệch mạng	Nhanh
- Điểm	Chậm
Biến đổi liên kết hóa học	Chậm

Sự phân loại chỉ là hình thức, trong thực tế không chỉ xảy ra một kiểu biến đổi, mà các biến đổi xảy ra hầu như đồng thời.

Theo Dankov: "Biến đổi pha trên bề mặt vật rắn xảy ra theo hướng tạo mạng tinh thể mới tương ứng với mạng tinh thể bề mặt ban đầu về hướng và kích thước, nếu năng lượng biến dạng bề mặt của pha mới (E) nhỏ hơn công tạo khối mầm tinh thể của nó A (tức là nếu $E < A$). Còn nếu $E > A$, quá trình xảy ra không phụ thuộc vào cấu trúc pha ban đầu".

8.1.6 Bậc biến đổi xét theo bậc vi phân hàm năng lượng Gibbs

Về mặt toán học, có thể xét các biến đổi pha theo đặc trưng biến đổi các thông số trạng thái của các hàm nhiệt động, nghĩa là ta xét biến đổi pha theo vi phân hàm năng lượng Gibbs theo các thông số trạng thái.

Biến đổi bậc một: *lấy vi phân bậc nhất* của G theo T, P; *lấy vi phân bậc nhất* G/T theo $1/T$. Ta có:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$$

$$\left[\frac{\partial (G/T)}{\partial (1/T)}\right]_P = -H$$

Ở điểm xảy ra biến đổi entropy, thể tích và enthalpy có bước nhảy đột ngột. Biến đổi pha rắn với sự biến đổi kiểu liên kết hóa học hoặc số phối trí, quá trình nóng chảy, bay hơi, thăng hoa, tái kết tinh thường là biến đổi bậc một. Biến đổi bậc một luôn kèm hiệu ứng nhiệt.

Biến đổi pha bậc hai: tiếp tục *lấy vi phân bậc hai* hàm năng lượng Gibbs theo các tham số trạng thái, nếu các hàm G, S, V, H là liên tục. Bước nhảy sẽ ở điểm biến đổi nhiệt dung, độ nén ép và hệ số dãn nở nhiệt. Theo đó:

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = -\frac{C_P}{T}$$

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\beta.V$$

$$\frac{\partial}{\partial T}\left[\frac{\partial (G/T)}{\partial (1/T)}\right]_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_P$$

Quá trình trật tự và mất trật tự trong hỗn hợp nóng chảy, sự chuyển đổi thuận từ và nghịch từ tại nhiệt độ Curie, trạng thái nhiễm từ, hiện tượng siêu dẫn là các biến đổi pha bậc hai.

Biến đổi pha bậc cao: tiếp tục khảo sát các *hàm vi phân bậc cao* hơn, ta có những biến đổi pha bậc cao hơn. Theo cách này, có thể có tới tám loại biến đổi pha khác nhau. Khó khăn lớn nhất là rất khó xác định bằng thực nghiệm sự phụ thuộc của nhiệt dung vào nhiệt độ.

Theo định luật thứ hai của nhiệt động học, với quá trình bất kỳ:

$$\Delta G = \Delta H - T.\Delta S$$

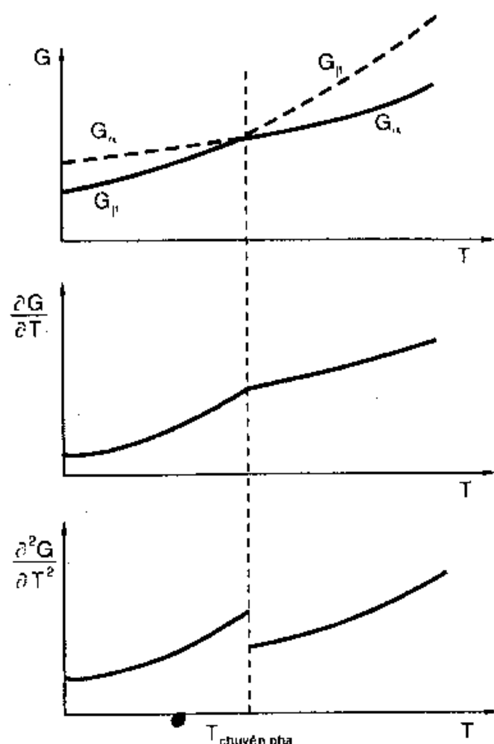
Tại điểm xảy ra biến đổi pha, quá trình cân bằng, tức là:

$$\Delta G_{cb} = \Delta H_{cb} - T_{cb}.\Delta S_{cb} = 0$$

$$\Delta S_{cb} = \frac{\Delta H_{cb}}{T_{cb}}$$

Các giá trị ΔS_{cb} , ΔH_{cb} , T_{cb} thường cho trong các sổ tay hóa lý.

Từ lý thuyết quá trình chuyển pha, có thể giải thích hiện tượng như tính dẫn ion cao trong tinh thể của các hợp chất hóa học khác nhau, bước nhảy tính chất do chuyển pha, sự chuyển dần trạng thái thù hình trong chất rắn do đưa các tạp chất tạo sai sót trong cấu trúc (dùng CaO ổn định ZrO_2) hoặc tạo hợp chất không tỷ lượng (polyaluminat natri $Na_2O.nAl_2O_3$ với cấu trúc β - Al_2O_3).



***Hình 8.2** Biến đổi các hàm nhiệt động trong chuyển pha bậc một và bậc hai*

Sự xuất hiện bước nhảy của trạng thái giả bền đặc trưng cho nhiều hợp chất tỷ lượng hoặc không tỷ lượng ở mức nhỏ. Bước nhảy

thường xảy ra nếu sau đó cấu trúc tạo thành đảm bảo sự khuếch tán các cation theo cả ba chiều một cách bình thường. Với các chất rắn cấu trúc lớp, bước nhảy đột biến sang trạng thái có tính dẫn cao hiếm hơn, còn với các tinh thể cấu trúc một chiều, sự khuếch tán nhanh các cation hầu như không xảy ra.

Trong các chất muối điện ly rắn, biến đổi đột ngột thành pha có tính dẫn cao kèm theo sự biến đổi bất thường entropy. Hiện tượng này có thể so sánh với biến đổi entropy khi nóng chảy và những hiện tượng chuyển pha khác.

Với Li_2SO_4 ở 850K, khi chuyển thành dạng thù hình α có tính dẫn cao với entropy tăng đột ngột $\Delta S = 31{,}9 J/mol.K$ (trong khi nóng chảy ở 1130K ứng với $\Delta S_{nc} = 7{,}1 J/mol.K$). Entropy tăng đột ngột liên quan với sự mất trật tự của mạng tinh thể. Đáng chú ý nhất là trạng thái giả lỏng, ở trạng thái này các ion có độ linh động rất cao trong mạng tinh thể. Mặc dù khung mạng tinh thể liên kết sít chặt cản trở độ linh động của các ion. Cơ chế khuếch tán đồng thời trong các chất có tính dẫn cao và được mô tả trong lý thuyết vùng.

Các dạng thù hình của các tinh thể có tính dẫn cao có thể liên quan tới tính đối xứng cao của mạng tinh thể (ví dụ với α - AgI; α - CuI; α - Li_2SO_4 ...) do điều chỉnh lại phân bố của các anion, trong khi các cation phân bố mất trật tự ở giữa mạng (anion). Với α - AgI trên 42 vị trí cation, năng lượng giữa hai ion Ag^+ khi tiến lại gần nhau khác nhau rất ít. Quá trình chuyển AgI và các muối tương tự khác sang trạng thái tính dẫn cao có hai đặc điểm.

Thứ nhất, mạng tinh thể pha β có tính đối xứng thấp chuyển thành mạng tinh thể anion có tính đối xứng cao.

Thứ hai, mạng cation chịu sự biến đổi mất trật tự tương tự khi nóng chảy. Trường hợp biến đổi thành dạng có tính dẫn cao, biến đổi entropy và enthalpy thường lớn hơn biến đổi khi nóng chảy. Nghiên cứu các muối có tính dẫn cao, người ta thấy với các sunfat kiềm, sunfat bạc và sunfat gali (pha α-), trở ngại về mặt động học tăng khi kích thước ion tăng theo dãy Li, Na, K, Rb, Cs do trở lực dịch chuyển các cation cũng tăng. Người ta cũng ghi nhận bước nhảy đột

ngột của những tham số nhiệt động khi biến đổi pha rắn cũng như khi nóng chảy.

Bảng 8.3 *Entropy khi biến đổi thù hình và nóng chảy của một số muối*

Muối	Biến đổi pha rắn		Nóng chảy	
	T_{bd} (K)	ΔS_{bd} (J/mol.K)	T_{nc} (K)	ΔS_{nc} (J/mol)
AgI	419	14,5	830	11,3
Ag_2S	432	9,3	1115	12,6
CuBr	664	9,0	761	12,6
$SrBr_2$	908	13,3	930	11,3
$BaCl_2$	1193	14,4	1233	13,3
LuF_3	1230	20,4	1457	20,8
YF_3	1350	24,0	1428	19,6

Nghiên cứu các muối có tính dẫn cao, người ta thấy với các sunfat kiềm, sunfat bạc và sunfat gali (pha α -), trở ngại về mặt động học tăng khi kích thước ion tăng theo dãy Li, Na, K, Rb, Cs do trở lực dịch chuyển các cation cũng tăng. Người ta cũng ghi nhận bước nhảy đột ngột của những tham số nhiệt động khi biến đổi pha rắn cũng như khi nóng chảy.

Bảng 8.4 *Biến đổi thù hình và nóng chảy của các sunfat kim loại kiềm*

Muối	$\alpha \rightarrow \beta$			Nóng chảy		
	T (K)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/mol.K)	T (K)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/mol.K)
Li_2SO_4	859	27,3	31,5	1133	7,7	6,7
Na_2SO_4	515	6,9	13,4	1155	23,4	20,1
Ag_2SO_4	685	7,9	11,7	933	16,8	18,0
K_2SO_4	856	8,1	9,6	1342	36,5	27,3
Rb_2SO_4	931	4,2	4,6	1339	38,2	28,6
Cs_2SO_4	940	1,3	1,4	1281	37,8	31,5
Tl_2SO_4	774	0,6	0,8	916	24,6	26,8

Với các sunfat kim loại kiềm, bạc và tali quá trình chuyển thành dạng thù hình α là quá trình biến đổi mạng đối xứng thấp thành mạng có tính đối xứng cao (lục giác). Với Li_2SO_4 dạng thù hình một phương β chuyển thành dạng lập phương tâm mặt α. Sự tăng bậc đối xứng khi chuyển pha đặc trưng cho quá trình chuyển pha bậc hai, mặc dù các tham số nhiệt động chỉ ra rằng năng lượng biến đổi thuộc về dạng chuyển pha bậc một. Với Li_2SO_4, enthalpy và entropy biến đổi $\Delta H_{\beta-\alpha} = 27,3 kJ/mol$, $\Delta S_{\beta-\alpha} = 31,5 J/mol.K$. Như vậy, biến đổi thành pha có tính dẫn cao xảy ra theo hai hướng khác nhau với đa diện anion và đa diện cation. Mạng đa diện anion gồm các nhóm sunfat có tính đối xứng cao hơn, còn mạng cation có sự mất trật tự của các ion liti, tương tự khi nóng chảy.

So sánh sự chuyển đổi dãy các sunfat kim loại kiềm, ta thấy, các hàm nhiệt động đặc trưng cho quá trình chuyển đổi β → α đều có gián đoạn nhỏ khi tính đối xứng giảm. Do kích thước cation tăng, các cation nhỏ hơn có hiện tượng "chảy mạng cation" ở điểm chuyển. Như vậy, bước nhảy enthalpy và entropy ở điểm biến đổi liên quan với mất trật tự đa diện phối trí cation.

Khi tương tác các cation và anion tăng, xảy ra sự chuyển sang trạng thái tính dẫn cao bị giới hạn bởi chuyển bậc hai, liên quan với hiện tượng cấu trúc đa diện phối trí anion. Sự chuyển sang trạng thái tính dẫn cao với các tinh thể dạng muối tỷ lượng được tạo thành bởi hai quá trình:

Chuyển bậc một, tương ứng với quá trình xô lệch đa diện phối trí cation

Chuyển bậc hai, liên quan tới quá trình biến đổi cấu trúc đa diện anion thành dạng đối xứng bậc cao hơn.

Trong dãy các muối sunfat kim loại kiềm, khi chuyển β → α, (bảng 8.4) entropy tiến tới không. Do vậy, trên thực tế, có thể tách riêng một quá trình trong hai quá trình cùng xảy ra, và sự chuyển bậc hai do lẫn những đặc trưng chuyển bậc một tại điểm chuyển β → α chuyển thành điểm bị xô lệch. Như vậy, chuyển đột ngột một

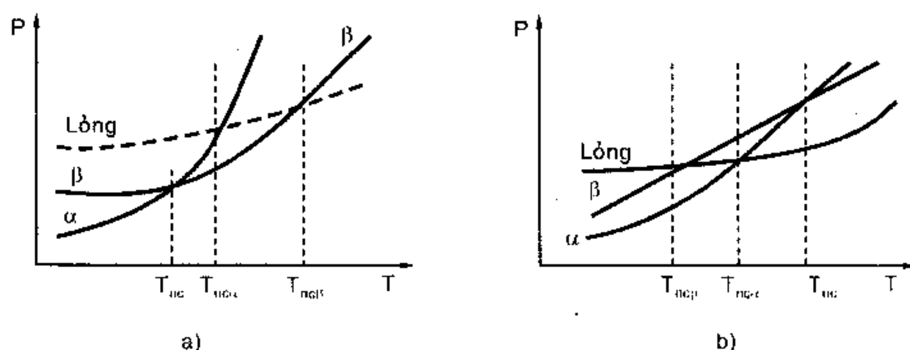
vật rắn thành trạng thái tính dẫn cao lẫn lộn cả hai dạng, trong đó dạng bậc một phản ánh sự mất trật tự đa diện phối trí cation, còn biến đổi bậc hai là sự biến đổi tính đối xứng đa diện anion. Với các tinh thể không tỷ lượng, quá trình chuyển liên quan tới mất trật tự điểm, bị lẫn lộn tại điểm chuyển xô lệch hoặc biến đổi thù hình.

8.1.7 Biến đổi một chiều và thuận nghịch

Tùy thuộc chiều hướng quá trình biến đổi thù hình, có thể phân thành hai loại biến đổi:

Biến đổi một chiều: khi dạng thù hình này chuyển sang dạng thù hình khác mà không có chiều ngược lại. Ví dụ: γ - Al_2O_3 → α - Al_2O_3. Pha biến đổi một chiều luôn là pha giả bền, trên biểu đồ trạng thái, thậm chí không có vùng cho dạng thù hình này.

Nếu các đường cong áp suất hơi của cả hai dạng thù hình cắt đường cong nóng chảy ở điểm cao hơn điểm biến đổi (H8.3), thì biến đổi thuận nghịch sẽ xảy ra. Còn nếu đường cong áp suất hơi của pha rắn cắt dưới điểm biến đổi, thì pha α sẽ nóng chảy, cho tới điểm biến đổi. Hỗn hợp nóng chảy có thể bị quá lạnh tới điểm nóng chảy dạng thù hình β . Khi kết tinh pha β sẽ kết tinh trước, sau đó chuyển dần thành pha α (biến đổi một chiều). Nhiệt độ biến đổi thù hình một chiều không phải là hằng số mà phụ thuộc vào cách tạo pha giả bền và các sai sót trong tinh thể trước đó, bao gồm cả các phụ gia.



Hình 8.3 *Biểu đồ biến đổi một chiều (a) và thuận nghịch (b)*

Biến đổi thuận nghịch: khi dạng thù hình này biến thành dạng thù hình khác và dạng thù hình mới lại có thể chuyển về dạng thù hình cũ. Biến đổi thù hình hai chiều là dạng biến đổi phổ biến hơn.

Bảng 8.5 *Nhiệt độ biến đổi đơn biến một số chất*

Chất	$CaCO_3$	TiO_2	P
Biến đổi một chiều	Aragonhit (thoi) $\xrightarrow{673K}$ Canxit (trực thoi)	Brukit (trực thoi) $\xrightarrow{923K}$ Rutil (tứ diện)	Trắng → Đỏ

8.1.8 Biến đổi martenxit

1- Biến đổi martenxit trong kim loại và hợp kim

Martenxit là những biến đổi xảy ra nhỏ hơn khoảng cách giữa các nguyên tử, không có khuếch tán. Martenxit đặc trưng cho các kim loại và hợp kim, ít gặp với ceramic. Biến đổi không thuận nghịch nhiệt động, nhưng thuận nghịch cấu trúc. Nếu làm nguội dạng nhiệt độ cao α - tới nhiệt độ T_1, tại đó có sự cân bằng năng lượng Gibbs của hai dạng thù hình α và β thì biến đổi không xảy ra.

Chỉ dạng nhiệt độ thấp mới có thể biến đổi khi nguội tới nhiệt độ martenxit (T_M). Nếu tại T_M không làm lạnh tiếp, thì cũng không xảy ra biến đổi. Khi nhiệt độ tiếp tục giảm, biến đổi hoàn toàn sẽ xảy ra tại nhiệt độ T_2. Khi đốt nóng, dạng nhiệt độ thấp α có thể chuyển theo chiều nghịch, nhưng xảy ra hiện tượng "trễ" so với nhiệt độ quá trình thuận. Trong biến đổi này một nhóm hoặc một số nhóm các nguyên tử cùng mặt dịch chuyển (không khuếch tán) ở khoảng cách ngắn, nhỏ hơn khoảng cách giữa các nguyên tử. Vì vậy, khi tôi để nhận được dạng nhiệt độ cao ở trạng thái giả bền không ngăn được biến đổi loại này.

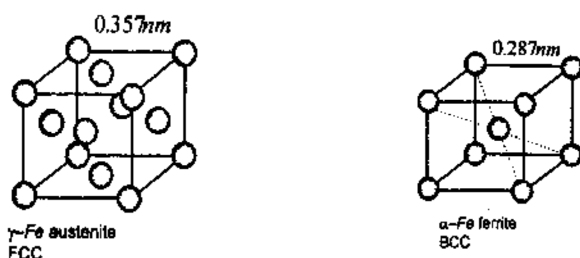
Biến đổi martenxit không phải là dạng phổ biến cho toàn khối tinh thể, mà chỉ từng phần nào đó. Phần chịu biến đổi martenxit có thể quan sát được bằng kính hiển vi. Như trên đã phân tích, tại nhiệt độ T_1 khi năng lượng Gibbs của hai dạng nhiệt độ thấp và nhiệt độ cao bằng nhau, không có sự cân bằng giữa các

dạng này. Khi làm lạnh trong khoảng $T_1 - T_M$, biến đổi năng lượng Gibbs ΔG sẽ phải bằng một giá trị chuẩn, cần để biến đổi xảy ra ở T_M. Nói cách khác, điều kiện xuất hiện dạng nhiệt độ thấp là:

$$\Delta G + \Delta G' = 0$$

$\Delta G'$ chính là năng lượng biến dạng hoặc ứng suất tạo bề mặt mới trong quá trình biến đổi. Có thể tính $\Delta G'$ theo mức biến đổi.

Martenxit thép tôi là sản phẩm biến đổi không khuếch tán của autenhit, bản thân khoáng này không bền vững nhiệt động. Ở nhiệt độ mà độ linh động do khuếch tán của các nguyên tử đủ lớn sẽ xảy ra những phản ứng hóa học phức tạp, sản phẩm phản ứng sẽ là carbid xen kẽ giữa mạng kim loại. Những biến đổi này do sắp xếp trật tự các nguyên tử cácbon ở giữa nút mạng với kiểu khác nhau, tạo liên kết và phân tụ các nguyên tử cacbon ở vị trí các sai sót trong ô mạng tinh thể martenxit.



Hợp kim Fe-5%C ở 950°C ở dạng γ. Khi làm nguội tới nhiệt độ phòng biến đổi martenxit, các tinh thể hình kim dạng α sắp xếp lại trong dạng γ, C trong dạng giảm, vật liệu cứng nhưng dòn. Tôi ở T<800°C tạo pha mới cementit Fe_3C trong α-ferit, vật liệu cứng mà dễ kéo.

***Hình 8.4** Martenxit thép tôi*

Trong các kim loại cấu trúc lập phương tâm khối, vùng phân lớp tế vi mạng tinh thể pha mới được xem như hiện tượng martenxit tạo thành ở nhiệt độ xấp xỉ nhiệt độ Đebai θ khi mạng biến dạng dẻo. Trật tự của các miền tế vi này ở nhiệt độ $T_M \approx 0,1\theta$ dẫn tới biến đổi martenxit đặc biệt (do xu hướng chống lại sự biến mềm mạng tinh thể hoặc tạo những vùng không tỷ lượng tế vi).

Đặc trưng biến đổi khi làm lạnh tinh thể từ nhiệt độ đủ cao phụ thuộc vào tốc độ giảm nhiệt độ. Ở một giá trị $T = T_2$ có thể tạo những vùng phân lớp tế vi do biến đổi pha giả bền loại một. Nếu vùng biến đổi có độ nhớt đủ lớn, thì những biến đổi tiếp theo bị cản trở do tương tác đàn hồi giữa các phần tử. Khi nhiệt độ tiếp tục giảm, mầm phát triển chậm (nhiệt dung cao bất thường). Khi $T = T_1$, không xảy ra sự chuyển thành pha nhiệt độ thấp. Sự chuyển ở nhiệt độ T_2 đôi khi gọi là dấu hiệu chuyển ở nhiệt độ T_1 do trường biến đổi liên tục các vùng phân cách nhau. Sự chuyển ở nhiệt độ T_1 được xem là cơ bản hơn.

2- Biến đổi martenxit trong điện cực rắn

Biến đổi martenxit không chỉ đặc trưng cho các kim loại và hợp kim có cấu trúc lập phương tâm khối. Có nhiều tương đồng giữa biến đổi martenxit kim loại và các điện ly rắn với sự chuyển đột ngột từ trạng thái dẫn cao sang trạng thái tạo những miền phân lớp tế vi (thiên tích).

Ví dụ 8.3

Tinh thể AgI: trên đường cong $C_p = f(T)$ của tinh thể tỷ lượng có hai điểm biến đổi $T_1 = T_\alpha = 423K$ và $T_2 = 703K$. Với những tinh thể không tỷ lượng AgI, không có biến đổi ở nhiệt độ cao, cũng không có sự tăng nhiệt dung đáng kể như với tinh thể tỷ lượng. Biến đổi ở nhiệt độ thấp $T_1 = T_\alpha = 423K$ cả hai loại tương tự nhau (tức là trong trường hợp này ΔS và ΔH không phụ thuộc tỷ lượng hay không tỷ lượng).

Tinh thể Ag_2S: chuyển trạng thái dẫn rất cao (siêu dẫn) do biến đổi pha với mẫu tỷ lượng tương tự AgI: $T_\alpha = 453K$ ($\Delta H_\alpha = 4{,}9kJ/mol$, $\Delta S_\alpha = 8{,}8J/mol.K$). C_p tăng mạnh cho tới nhiệt độ biến đổi $T_2 = 623K$ ($\Delta H_2 = 2{,}5kJ/mol$, $\Delta S_2 = 4{,}2J/mol$). Với mẫu không tỷ lượng, số liệu hoàn toàn khác, biến đổi ở $T = T_2$ giống như giá trị C_p tăng trước đó, còn biến đổi ở $T_\alpha = 453K$ kèm những biến đổi entropy và

enthalpy bằng tổng cả hai hiệu ứng với mẫu tỷ lượng (ΔH_α = 6,5kJ/mol, ΔS_α = 14,6 $J/molK$).

Những hiện tượng trên được giải thích theo mô hình vùng phân lớp tế vi (thiên tích vi mô). Nếu giả thiết:

1- Giá trị C_p biến đổi từ T_2 tới T_α liên quan với sự mất trật tự ion Ag, còn ΔH_α và ΔS_α đặc trưng cho những biến đổi trong đa diện phối trí anion.

2- Sự không tỷ lượng của pha α AgI do trật tự từng khu vực của ion Ag khi tạo chùm vi tinh ở nhiệt độ T_{tt}, vượt quá nhiệt độ nóng chảy T_{nc}.

3- Trật tự của các ion bạc trong các tinh thể tỷ lượng kèm theo việc tạo những vùng tế vi, bắt đầu từ nhiệt độ T_2 và phụ thuộc vào mức giảm nhiệt độ. Các vùng tế vi dạng tấm sẽ bị biến đổi mạnh ở nhiệt độ T_2 và ổn định hơn tùy thuộc mức làm lạnh cho tới nhiệt độ T_2 và tiếp tục ổn định khi làm lạnh tới T_α.

Trạng thái của AgI chỉ dùng lý thuyết vùng tế vi mô tả nếu giả thiết nhiệt độ ổn định các ion $T_{tt} < T_\alpha$. Như vậy, biến đổi cấu trúc khi làm nguội các tinh thể tương tự AgI có thể mô tả như sau: khi $T = T_2$ tạo vùng tế vi trong khoảng $T_\alpha < T < T_2$ tinh thể là hỗn hợp các pha: pha nhiệt độ cao với thể tích V_c, vùng tế vi có thể tích V_{tv} và vùng dạng tấm V_T, đồng thời $V_c << V_{tv} + V_T$. Khi nhiệt độ T giảm, V_{tv} tăng, V_c giảm, tại nhiệt độ T_α cấu trúc hỗn hợp mất đi, các vùng khác cũng biến đổi tạo pha duy nhất β. Sự tồn tại các vùng tế vi tạo các mầm không đồng nhất trong ô mạng tại các sai sót tạo hiện tượng nhiệt trễ đặc trưng cho tất cả những biến đổi martenxit.

Chúng ta đã giả thiết trong khoảng nhiệt độ $T_\alpha << T << T_2$ trong nền (*matrix*) đang xét gồm bề mặt có cấu trúc mất trật tự và vùng tế vi với các cation trật tự phân tách khỏi nền. Trường hợp này, mẫu có tính dẫn ion cao trong khoảng nhiệt độ T_α - T_2. Tuy nhiên có thể ngược lại, trong khoảng nhiệt độ $T_2 < T_\alpha$ tạo những vùng tế vi của pha mất trật tự. Chúng không ảnh hưởng tới

tính dẫn cho tới nhiệt độ T_α, tại nhiệt độ này tạo pha mất trật tự liên tục.

8.1.9 Hiện tượng cộng sinh

Khi tương tác pha rắn $NaAlO_2$ với Al_2O_3, tạo hỗn hợp polyaluminat với cấu trúc β và β". Trong hệ $Na_2O - Al_2O_3$ pha β" là giả bền và không tồn tại riêng biệt. Hỗn hợp β và β" luôn tồn tại do bền hơn về mặt năng lượng, được gọi là hiện tượng cộng sinh. Hơn nữa, giá trị ΔG khi chuyển từ hỗn hợp thành pha β nhỏ tới mức ngay cả ở nhiệt độ cao cũng chỉ coi như sự thăng giáng nhiệt.

8.1.10 Điều khiển biến đổi thù hình

Điều khiển biến đổi thù hình là nhiệm vụ công nghệ quan trọng. Về bản chất, là tạo dạng giả bền nhờ biến đổi điều kiện công nghệ. Các phương pháp thường dùng trong công nghệ là:

- Thay đổi nhiệt độ
- Thay đổi áp suất
- Đưa tạp chất
- Dùng các bức xạ năng lượng
- Tác động cơ học (đập nghiền).

1- Tác dụng của nhiệt độ

Ảnh hưởng của nhiệt độ tới biến đổi pha rắn tùy thuộc vào cơ chế biến đổi. Trạng thái bền ở nhiệt độ cao tương đối dễ tạo bằng phương pháp tôi. Khi chuyển sang dạng tồn tại nhiệt độ thấp có sự biến đổi cấu trúc mạng, trật tự điểm hoặc biến đổi liên kết hóa học. Trên thực tế, ở áp suất thường, không thể ngăn được biến đổi martenxit khi tôi hoặc quá trình sắp xếp định hướng. Ví dụ, kỹ thuật làm lạnh rất nhanh (tốc độ $2.10^4 K/s$) bằng cách phun lượng hỗn hợp nóng chảy vô cùng nhỏ lên bề mặt trống kim loại được làm lạnh bằng nitơ lỏng. Có thể thay đổi tốc độ làm lạnh để tạo các pha giả bền và pha vô định hình có thành phần cố định của kim loại.

Khi nhiệt độ giảm chậm sự chuyển trạng thái sang dạng có năng lượng Gibbs thấp thường qua nhiều giai đoạn trung gian, với

mức năng lượng tương ứng giảm dần. Hiện tượng tạo các dạng với năng lượng Gibbs cao chuyển dần qua các dạng trung gian không bền vững gọi là chuyển bậc Osval.

Khi giảm nhiệt độ, tốc độ quá trình biến đổi pha rắn được điều khiển bởi khuếch tán sẽ bị giảm đột ngột, thường không đạt trạng thái cân bằng. Với ferit magie $MgFe_2O_4$ ở nhiệt độ cao (>1700°K) phân bố các ion Fe^{3+} và Mg^{2+} giữa các vị trí bát diện và tứ diện gần như dạng mất trật tự. Khi nhiệt độ giảm, các ion Mg^{2+} thay đổi vị trí với các ion Fe^{3+} có xu hướng tạo đa diện phối trí bát diện cấu trúc dạng spinel. Tuy nhiên, không biến đổi hoàn toàn thành spinel $Fe^{3+}[Mg^{2+}Fe^{3+}]O_4$. Độ linh động của các ion có giá trị ở một nhiệt độ hiệu dụng nào đó, dưới nhiệt độ này, độ linh động rất nhỏ, quá trình chuyển vị ion có thể coi bằng không. Hơn nữa, do các phần tử có từ tính chịu ảnh hưởng từ trường, điện trường... có thể xảy ra hiện tượng lão hóa do trạng thái không cân bằng của pha rắn làm biến đổi các thông số từ của vật liệu.

2- Ảnh hưởng của áp suất

Áp suất cũng như nhiệt độ, là một thông số nhiệt động quan trọng xác định trạng thái hệ nhiệt động, nghĩa là áp suất cũng ảnh hưởng tới sự biến đổi cấu trúc và tính chất vật liệu. Thực tế, ít khảo sát vai trò áp suất do khó khăn về kỹ thuật. Có hai loại ảnh hưởng tới quá trình biến đổi pha rắn:

Ảnh hưởng tới nhiệt độ biến đổi ở trạng thái cân bằng

Phương trình Clauzius - Klaperon liên hệ của áp suất tới nhiệt độ biến đổi thù hình pha rắn như sau:

$$\Delta T = \left(\frac{T\Delta V}{\Delta H}\right)\Delta P$$

ΔV - hiệu số thể tích mol của các pha tinh thể ở trạng thái cân bằng,

ΔH - biến đổi enthalpy,

ΔT - biến đổi nhiệt độ biến đổi thù hình.

Hướng biến đổi nhiệt độ phụ thuộc dấu enthalpy và biến đổi thể tích mol. Ví dụ: Li_2SO_4 có thể tích mol dạng một phương (dạng

nhiệt độ thấp) là $8{,}54.10^{-6} m^3/mol$, còn dạng lập phương (dạng nhiệt độ cao) là $8{,}84.10^{-6} m^3/mol$. Như vậy, khi biến đổi từ dạng một phương thành dạng lập phương, nếu $\Delta P > 0$ thì $\Delta T > 0$ (do $\Delta V > 0$, khi áp suất tăng miền nhiệt độ bền của dạng lập phương giảm).

Trường hợp áp suất giảm khi làm nguội

Khái niệm thể tích hoạt hóa: là hiệu số thể tích mol của chất rắn ở trạng thái thường và trạng thái hoạt hóa. Thông thường, thể tích hoạt hóa dương, do biến đổi không thể xảy ra mà không có sự dãn nở ô mạng do phá hủy liên kết hóa học. Như vậy, sự tăng áp suất sẽ làm giảm tốc độ biến đổi do tạo trạng thái giả bền. Mặt khác, áp suất tăng ở nhiệt độ cao sẽ có tác dụng làm giảm sai sót dạng lỗ trống và dạng sai sót lẫn các nguyên tử, lệch mạng và giới hạn giữa các tinh thể.

Biến đổi martenxit trong hỗn hợp nóng chảy Fe - Ni: nồng độ mầm biến đổi (sai sót) trong mạng tinh thể ở nhiệt độ cao giảm tới mức martenxit không xảy ra, thậm chí cả khi không có tác dụng áp suất ở nhiệt độ lớn hơn nhiệt độ chuyển từ cấu trúc "mầm" thành cấu trúc pha nhiệt độ cao. Pha nhiệt độ cao bị dừng ($\Delta T > 0$), do tăng áp suất, nồng độ mầm giảm dưới mức có thể biến đổi.

Với Li_2SO_4: việc chuyển điện cực rắn có tính dẫn cao sang trạng thái bình thường trong nhiều trường hợp do martenxit. Khi tăng áp suất, dạng thù hình ở nhiệt độ cao của Li_2SO_4 sẽ tồn tại ở dạng giả bền.

Với Ge và Si: áp suất giảm ở nhiệt độ phòng (dưới áp suất bền của pha áp suất cao) làm xuất hiện cấu trúc tinh thể mới có mật độ trung gian giữa mật độ pha bình thường và mật độ pha áp suất cao.

Kỹ thuật tạo áp suất cao được chia làm hai nhóm: tĩnh và động. Kỹ thuật tạo áp lực tĩnh là sự tăng áp tương đối chậm (tăng bằng áp lực thủy tĩnh), phương pháp này không thể tạo áp lực quá cao. Với phương pháp động, áp lực được tạo bởi sóng xung kích, tạo áp lực rất cao, nhưng chỉ trong thời gian rất ngắn.

3- Ảnh hưởng của tạp chất

Tác dụng của tạp chất tới biến đổi pha rắn rất quan trọng nhưng khó dự đoán, phụ thuộc vào nhiều yếu tố: bản chất pha ban đầu, bản chất và nồng độ tạp chất, kỹ thuật đưa tạp chất... Việc đưa tạp chất vào pha tinh thể hoàn toàn tinh khiết sẽ tạo những mầm pha mới và tạo điều kiện thuận lợi cho biến đổi thành pha giả bền. Nói cách khác, tạp chất có khả năng làm bền pha giả bền (so với chất tinh khiết). Ảnh hưởng lượng rất nhỏ tạp chất có thành phần hóa và cấu trúc pha tinh thể khác nhau (với nhiều loại sai sót khác nhau) và có thể hết sức trái ngược.

Ví dụ 8.4

$Sn_{(trắng)} \xrightarrow{286,2K}$ giả bền khi dùng các tạp chất Ag, Pb, Bi, Sb, Au.

$Sn_{(trắng)} \xrightarrow{286,2K} Sn_{(xám)}$ khi dùng các tạp chất Cu, Mn, Zn, Al.

γ - Fe_2O_3 (giả bền) $\longrightarrow$ γ - Fe_2O_3 rất nhạy với một lượng vi mô các tạp chất MnO, CoO, NiO.... làm bền cấu trúc spinel.

γ - Fe_2O_3 (giả bền) $\longrightarrow$ γ - Fe_2O_3 không xảy ra nếu có Cr_2O_3.

4- Ảnh hưởng của các dạng năng lượng không phải nhiệt

Những nguồn kích thích khác không phải nhiệt như: tia phóng xạ, trường sóng điện từ, các tác động cơ học (đập, nghiền, mài, nổ ...), ảnh hưởng tới việc tạo sai sót cấu trúc (điểm, đường, mặt), dẫn tới những biến đổi thù hình, thủy tinh hóa và thậm chí phá hủy hoàn toàn cấu trúc tinh thể. Một hướng nghiên cứu là tìm những tia kích thích thích hợp làm pha rắn biến đổi tạo hiệu ứng đường hầm ở gần nhiệt độ không tuyệt đối (hiệu ứng tạo chất siêu dẫn).

Ví dụ 8.5

$BaTiO_3$ (bốn phương) $\xrightarrow{Tianôtron}$ $BaTiO_3$ (lập phương)

TiO_2 (brusit) $\xrightarrow{Tianôtron}$ TiO_2 (vô định hình)

8.2 QUÁ TRÌNH KẾT KHỐI

8.2.1 Khái niệm về kết khối

Đặc trưng công nghệ ceramic là đi từ nguyên liệu dạng bột, tạo hình dạng cần thiết rồi đem nung kết khối ở nhiệt độ cao. Sản phẩm thu được có hình dạng, kích thước, độ bền cơ và các tính chất cần thiết phù hợp với mục đích sử dụng.

Quá trình kết khối đóng vai trò đặc biệt trong công nghệ sản xuất các sản phẩm gốm sứ và luyện kim bột. Khái niệm kết khối có thể hiểu theo nghĩa rộng: kết khối trong phản ứng (có biến đổi thành phần trước và sau khi nung), kết khối có mặt pha lỏng, kết khối không có pha lỏng... Các sản phẩm từ quá trình kết khối cũng vô cùng phong phú, ngoài các sản phẩm silicát truyền thống (gốm sứ, thủy tinh, xi măng, vật liệu chịu lửa) có thể kể tới các loại vật liệu tiên tiến, các vật liệu kỹ thuật cao, các ferit, thậm chí cả kim loại bột...

Kết khối *là quá* trình tự rắn chắc của khối hình từ các chất dạng bột mịn dưới tác dụng nhiệt độ cao. Kết khối thể hiện ở sự tăng bền cơ, giảm thể tích, giảm độ xốp, co rút và tăng trọng lượng riêng.... của khối hình. Tùy theo mục đích sử dụng sản phẩm, có thể đánh giá hiệu quả kết khối bằng độ bền cơ (nén, kéo, uốn, va đập...), độ co, mật độ, độ xốp, độ hút nước... hoặc một số tính chất vật lý kỹ thuật khác (điện, từ, độ chịu lửa, bền nhiệt ...).

Danh từ **vật liệu kết khối** để chỉ loại vật liệu được thành hình từ bột mịn của một số chất, tạo hình rồi nung cho tới khi đạt độ bền cơ cần thiết. *Không có sự biến đổi thành phần hóa và thành phần khoáng trước và sau khi nung, biến đổi chủ yếu là tổ chức hạt vật liệu.* Ví dụ các vật liệu kết khối như Al_2O_3 kết khối, ZrO_2 kết khối, các nitrid, borid và silicid kết khối, các kim loại tạo hình theo công nghệ bột...

Các quá trình hóa lý trong chất rắn dưới tác dụng của nhiệt độ cao rất phức tạp, bao gồm các phản ứng hóa học và kết khối có hoặc không có mặt pha lỏng. Tất cả các quá trình đều dẫn tới hình dạng, kích thước sản phẩm ban đầu biến đổi, nhưng độ bền cơ

tăng, trọng lượng riêng tăng. Thành phần pha của sản phẩm hoàn toàn khác với hỗn hợp nguyên liệu ban đầu. Sản phẩm có thể được coi là hoàn toàn kết khối khi độ xốp bằng không. Trong cơ chế kết khối này, không thể tách bạch quá trình hóa học và vật lý. Để tiện xem xét vấn đề, ở đây ta phân riêng quá trình vật lý, không xét tới phản ứng hóa học.

Với vật liệu kết khối, như các oxit tinh khiết, hoặc bột kim loại nung kết khối, nguyên liệu ban đầu là vật liệu bột rời rạc, sau quá trình nung tạo khối hình vật liệu rắn chắc, có khả năng ứng dụng nhất định, hoàn toàn không có sự biến đổi thành phần hóa học và thậm chí cả thành phần pha cũng hoàn toàn không biến đổi. Quá trình rắn chắc làm nên vật liệu là quá trình vật lý, gắn liền với các dạng sai sót trong tinh thể và sự giảm năng lượng tự do bề mặt của khối bột phối liệu.

8.2.2 Động lực quá trình kết khối

Kết quả thấy rõ nhất của quá trình kết khối chính là sự giảm năng lượng tự do bề mặt giữa các hạt tiếp xúc với nhau sau khi gia nhiệt. Ta có thể giải thích động lực quá trình theo quan điểm nhiệt động.

Ở áp suất không đổi, năng lượng tự do Gibbs bề mặt của hệ như sau: $\Delta G_1 = \gamma . A_1$

γ - sức căng bề mặt pha rắn, phụ thuộc bản chất hóa học và cấu trúc tinh thể chất cần nghiên cứu (J/m^2)

A_1, A_2 - diện tích bề mặt pha rắn (m^2), ở trạng thái đầu (1) và cuối (2).

Sau khi nung kết khối:

$$\Delta G_2 = \gamma . A_2$$

Nếu quá trình xảy ra, cần:

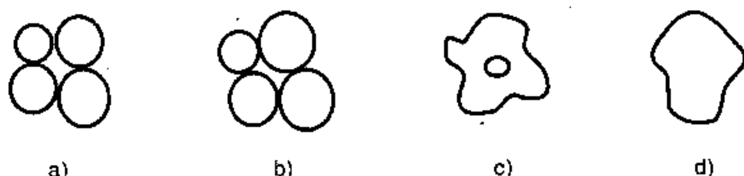
$$\Delta G = \Delta G_2 - \Delta G_1 = \gamma (A_2 - A_1) = \gamma . \Delta A < 0$$

Ta có: $\Delta G < 0$, vì $\gamma > 0$

$$\Leftrightarrow \quad \Delta A = A_2 - A_1 < 0 \quad \Leftrightarrow \quad A_2 < A_1$$

Như vậy, quá trình xảy ra nhờ năng lượng bề mặt của hệ giảm.

8.2.3 Các giai đoạn của quá trình kết khối pha rắn



Hình 8.4 Các giai đoạn kết khối

Về hình thức, có thể chia kết khối thành các giai đoạn sau:

Giai đoạn đầu:

a) Tạo cầu nối;

b) Tạo lỗ xốp

Giai đoạn kết thúc:

c) Giảm kích thước lỗ xốp và

d) Lấp kín lỗ xốp (kết khối hoàn toàn, độ xốp bằng không).

Các giai đoạn trên có thể hình dung trong H.8.4. Giữa hai hạt tiếp xúc điểm, do có chênh lệch nồng độ sai sót, khi nhiệt độ đủ lớn, sẽ có sự khuếch tán lỗ trống, nghĩa là có sự chuyển chất theo hướng ngược chiều với dòng chuyển ô trống.

8.2.4 Cơ chế chuyển chất trong kết khối pha rắn

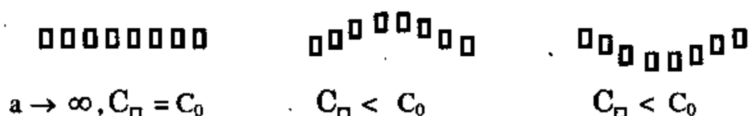
1- Kết khối theo cơ chế khuếch tán

a- Tạo cầu liên kết và lỗ xốp

Khuếch tán được coi như cơ chế chủ yếu trong quá trình kết khối. Động lực quá trình là chênh lệch nồng độ sai sót trong ô mạng tinh thể, trước hết là dạng sai sót điểm. Để dễ hình dung, khái niệm khuếch tán lỗ trống được đưa ra. Các lỗ trống trong ô mạng có "nồng độ" nhất định, khi nồng độ lỗ trống chênh lệch, sẽ có dòng "chuyển" lỗ trống từ nơi có nồng độ cao tới nơi có nồng độ thấp. Hướng chuyển chất là hướng ngược chiều hướng dòng chuyển lỗ trống. Nồng độ lỗ trống trong ô mạng cũng được xây dựng trên cơ sở phương trình Kelvin.

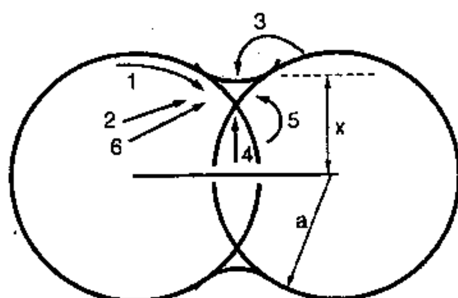
Trên bề mặt cong của hạt vật liệu, nồng độ lỗ trống tỷ lệ với độ cong ($\frac{1}{a}$) của hạt: $C_{\square a} \sim \frac{1}{a}$ (Với mặt phẳng, ta coi: $a \to \infty$ và $C_{\square} = C_{a\to\infty} = C_0$).

($C_{\square}$- nồng độ ô trống; a- bán kính hạt).



***Hình 8.5** Minh họa nồng độ lỗ trống và bán kính cong*

Tại vị trí tiếp xúc giữa hai hạt vật liệu (H.8.6) sẽ hình thành cầu tiếp xúc. Giả sử cầu tiếp xúc có bán kính ρ, nồng độ ô trống tương ứng sẽ là $C_{\square\rho}$; nếu coi hạt có bán kính cong dương thì bán kính cong của cầu nối là âm, nồng độ ô trống của mặt phẳng là $C_{\square 0}$.



1- khuếch tán bề mặt
2- khuếch tán thể tích
3- bay hơi ngưng tụ
4- khuếch tán từ giới hạn giữa các hạt
5- khuếch tán thể tích từ giới hạn giữa các hạt
6- khuếch tán thể tích từ các lệch mạng

***Hình 8.6** Cơ chế chuyển chất giai đoạn đầu kết khối*

Mặt cắt vùng tiếp xúc hai hạt cầu và sự hình thành cầu nối ta có thể hình dung trên H.8.6. Trên bề mặt, hạt có bán kính a, chênh lệch nồng độ lỗ trống so với mặt phẳng là:

$$\ln\frac{C_{\Pi a}}{C_O} \approx \frac{\Delta C_{\Pi a}}{C_O} = \frac{\gamma_{r-k}.V_{\Pi}}{RT}\frac{1}{a}$$

Tại vị trí tiếp xúc, coi như có bán kính cong ρ, ta cũng có thể tính xấp xỉ: $\ln\frac{C_{\square\rho}}{C_0} \approx \frac{\Delta C_{\rho}}{C_0} = \frac{\gamma_{r-k}C_{\square}}{RT}\frac{1}{\rho}$

Ở giai đoạn đầu của kết khối (tạo cầu nối), so sánh bán kính cong a và ρ, ta thấy $\rho << a \Rightarrow 1/a << 1/\rho \Rightarrow C_{\square a} < C_{\square \rho} \Rightarrow$. Do chênh lệch nồng độ, sự khuếch tán lỗ trống xảy ra theo hướng hạt bán kính ρ tới hạt bán kính a, còn sự chuyển chất theo hướng ngược lại, nghĩa là từ hạt bán kính a tới vị trí tiếp xúc với bán kính ρ tạo cầu nối (chỉ số 1 trên H.8.6).

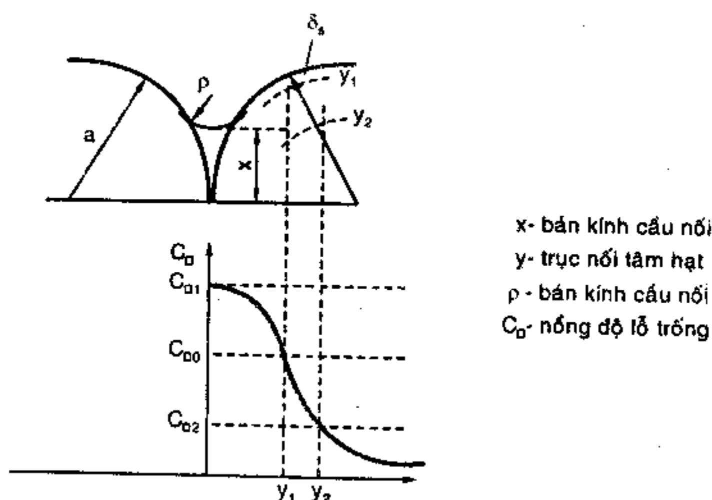
Tương tự như vậy, có sự khuếch tán từ trong hạt ra cầu nối (khuếch tán thể tích, chỉ số 2, H.8.6).

Chỉ số 3 là dòng chuyển chất do bay hơi - ngưng tụ. Cầu nối giữa hai hạt có dạng không gian như hình yên ngựa (hay củ lạc) được chỉ ra trên H.8.7 với hai bán kính cong ρ và x.

Chỉ số 4 (H.8.6) là dòng chuyển chất do chênh lệch nồng độ ô trống giữa phần tiếp xúc giữa các hạt và mặt cầu nối.

Khuếch tán còn do các lệch mạng từ vị trí tiếp xúc các hạt (chỉ số 5) hoặc từ sâu trong lòng thể tích hạt (chỉ số 6).

Như vậy, sự hình thành cầu nối được giải thích do sự chênh lệch độ cong dẫn tới sự chênh lệch nồng độ và khuếch tán ô trống. Khuếch tán ô trống được xem như cơ chế điều khiển quá trình kết khối pha rắn.



Hình 8.7 *Nồng độ lỗ trống khi tạo cầu nối trên mặt cắt qua tâm hạt cầu*

Phương trình động học mô tả các quá trình khuếch tán ô trống có dạng chung sau:

$$\frac{x^n}{a^m} = kt$$

k - hằng số phụ thuộc nhiệt độ; *n, m* - số phụ thuộc cơ chế chuyển chất.

Nếu xét lớp mỏng δ_S ngay trên bề mặt hạt, sự chuyển chất do khuếch tán từ phần có độ cong lớn hơn (cầu nối) tới nơi có độ cong nhỏ hơn (hạt kết khối) được mô tả bởi phương trình:

$$\frac{x^7}{a^3} = \frac{56 D_{\square}.C_{\square}.\gamma.\delta_S}{RTC_{\square 0}}.\tau$$

Ngay phần cầu nối, nồng độ lỗ trống trên lớp bề mặt cũng lớn hơn phần thể tích phía trong theo hướng hình yên ngựa. Dòng chuyển chất do khuếch tán từ phía trong cầu nối tới bề mặt giữa cầu nối được mô tả bởi phương trình:

$$\frac{x^5}{a^2} = \frac{96 D_{\square}.C_{\square}.\gamma.\delta_S}{RT}.\tau$$

Chênh lệch nồng độ ô trống phần phía trong thể tích cầu nối (phần nối tâm hai hạt tiếp xúc nhau) với lớp bề mặt tạo dòng chuyển chất do khuếch tán thể tích:

$$\frac{x^5}{a^2} = \frac{20\pi.D_{\square}.C_{\square}}{RT}.\tau$$

Nếu sai sót đường, mặt (lệch mạng) có nồng độ đủ lớn, sẽ xảy ra sự khuếch tán những sai sót này (chỉ số 6 trên H.8.6).

Chênh lệch độ cong giữa các hạt kết khối và cầu nối tạo áp suất hơi trên bề mặt. Sự tạo áp suất hơi bề mặt rắn - khí có bản chất như quá trình cân bằng lỏng - hơi trong phương trình Kelvin trình bày phần dưới đây (8.2.4). Khi cường độ đủ lớn, sự chuyển chất trong pha hơi xảy ra theo quá trình bay hơi - ngưng tụ làm phát triển cầu nối hai hạt, phương trình động học mô tả quá trình:

$$\frac{x^3}{a} = \frac{3\pi\gamma p_o}{\rho RT}\left(\frac{M}{RT}\right)^{1/2}.\tau$$

δ_S - chiều dầy lớp khuếch tán bề mặt

$D_□$ - hệ số khuếch tán ô trống; $C_□$ - thể tích phần mol ô trống

γ - sức căng bề mặt; $C_{□0}$ - nồng độ ô trống trên mặt phẳng

P_0 - áp suất hơi trên mặt phẳng; ρ - mật độ hơi

M - trọng lượng phân tử của chất kết khối ở trạng thái hơi

τ - thời gian; T - nhiệt độ (K); R - hằng số khí lý tưởng.

b- Giảm kích thước lỗ xốp kín giữa các hạt và kết thúc kết khối

Sau khi tạo cầu nối, các cầu nối tạo lỗ xốp kín, giả thiết có thể coi lỗ xốp có bán kính r. Giai đoạn cuối của kết khối được hiểu là sự giảm kích thước lỗ xốp có bán kính r theo thời gian t.

Nếu khuếch tán là cơ chế điều khiển, tốc độ giảm kích thước lỗ xốp có thể được biểu diễn trong phương trình động học :

$$\frac{dr}{d\tau} = -\frac{2\gamma D_□}{kTr^2}C_□$$

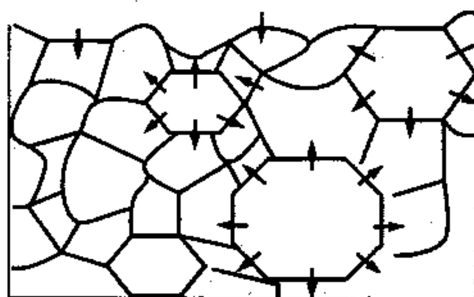
D - hệ số khuếch tán ô trống; r - bán kính lỗ xốp.

Trong thực tế, mô hình đánh giá kết khối thường dùng độ xốp P làm chỉ tiêu đánh giá. Khi đó, phương trình động học có dạng:

$$P = k.t^{-n} \ (n < 1)$$

c- Sự phát triển hạt trong giai đoạn cuối của kết khối

Trong giai đoạn cuối của kết khối, với hệ đa tinh thể, mỗi hạt tiếp xúc với nhiều hạt khác, năng lượng bề mặt vì vậy lớn, hệ kém bền. Để giảm năng lượng tự do, các bề mặt hạt dịch chuyển tạo bề mặt cân bằng, hạt có kích thước nhỏ sẽ giảm cho tới khi mất hẳn, hạt với số mặt lớn sẽ tiếp tục phát triển, kích thước hạt trong hệ tăng (H.8.8).



***Hình 8.8** Sự phát triển hạt trong hệ đa tinh thể*

Giữa hai hạt có bán kính r_1 và r_2 có bề mặt tiếp xúc chung, năng lượng tự do bề mặt tiếp xúc là:

$$\Delta G = \gamma.V\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right)$$

ΔG - biến đổi năng lượng tự do Gibbs;

γ - năng lượng bề mặt; V - thể tích phần mol;

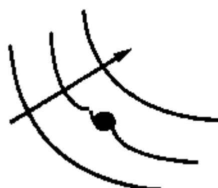
r_1, r_2 - bán kính hai hạt tiếp xúc.

Khi nhiệt độ tăng, quá trình bề mặt sẽ xảy ra theo hướng năng lượng tự do Gibbs giảm:

$$\Delta G < 0 \Leftrightarrow r_1 < r_2$$

nghĩa là hạt lớn tiếp tục phát triển còn hạt bé giảm kích thước.

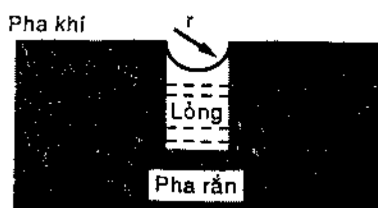
Kích thước hạt trong hệ có xu hướng tăng trong giai đoạn cuối của kết khối. Nhưng khi kích thước hạt tăng, độ bền cơ của hệ lại giảm. Để giảm quá trình phát triển hạt, trong kỹ thuật, người ta dùng thủ pháp đưa những hạt pha khác có kích thước rất nhỏ lên bề mặt phân chia hạt vật liệu. Sự có mặt pha lạ sẽ ảnh hưởng tới hệ số khuếch tán trong quá trình phát triển hạt, cản trở sự phát triển bề mặt hạt. Một cách đơn giản nhất, có thể hiểu pha lạ (kể cả lỗ xốp) như hàng rào cản, hạt muốn phát triển cần thêm năng lượng lớn hơn để vượt qua hạt pha lạ. Tác dụng cản trở hạt phát triển phụ thuộc vào hàm lượng và kích thước hạt (H.8.9). Kích thước hạt pha lạ càng nhỏ, phân bố càng đồng đều, hiệu quả tác dụng càng tăng. Khi sản xuất corund kết khối (α-Al_2O_3), người ta thường dùng các phụ gia như MgO, TiO_2 và Fe_2O_3 với hàm lượng rất nhỏ (0,1-0,5%), nhằm làm giảm kích thước bề mặt hạt. Để tăng hiệu quả, thường đưa phụ gia vào hệ qua dạng dung dịch muối dễ phân hủy khi nung.



Hình 8.9 *Biến đổi cấu hình giới hạn bề mặt, khi có hạt pha lạ*

2- Kết khối theo cơ chế bay hơi-ngưng tụ

Cơ chế chuyển chất trong quá trình kết khối còn được giải thích như quá trình bay hơi - ngưng tụ (3, H.8.10), trong đó quá trình chuyển chất được thực hiện do:



***Hình 8.10** Sự ngưng tụ pha lỏng trong lỗ xốp hình trụ và áp suất hơi bão hòa phụ thuộc bán kính cong*

- Chênh lệch áp suất hơi (quá trình bay hơi - ngưng tụ)

- Hoặc do chênh lệch nồng độ ô trống (quá trình khuếch tán, kể cả khuếch tán bề mặt và khuếch tán thể tích).



***Hình 8.11** Sự hình thành cầu nối theo cơ chế bay hơi - ngưng tụ*

Trong cả hai quá trình, sự chênh lệch áp suất và nồng độ lỗ trống đều được giải thích bởi sự chênh lệch độ cong các bề mặt trong khối vật liệu. Để giải thích, ta có thể xét sự hình thành áp suất hơi trong hệ chất lỏng (phương trình Kelvin). Tại một nhiệt độ nào đó, khi áp suất lỏng-hơi cân bằng, cân bằng có thể biểu diễn ở dạng cân bằng thế hóa pha lỏng μ_l và pha khí μ_k:

$$\mu_l = \mu_k$$

Hoặc viết ở dạng vi phân là:

$$d\mu_l = d\mu_k$$

Do: $d\mu_l = V_l.dP_l$

$$d\mu_k = V_k dP_k = RT\frac{dP_k}{p} = RT\ln P_k$$

Ta có thể viết:

$$V_l\, dP_l = RT\ln P_k$$

Theo phương trình Laplace:

$$P_l = P_k + \frac{2\gamma}{r} \Rightarrow dP_l = dP_k + 2\,\gamma\, d(\frac{1}{r})$$

$$V_l\,[dP_k + 2\gamma\, d(\frac{1}{r})] - RTd\ln P_k = 0$$

Lấy tích phân từ P_o (áp suất hơi cân bằng trên mặt phẳng $r = 0$, độ cong ∞) tới áp suất hơi P_r (áp suất hơi cân bằng trên mặt cong bán kính r, độ cong $1/r$), có:

$$\int_{P_o}^{P_r} V_1 dP_k + 2\gamma V_1 \int_{1/r}^{0} d\left(\frac{1}{r}\right) - RT\int_{P_o}^{P_r} d\ln P_k = 0$$

Nếu như: $P_r - P_o$ - là rất nhỏ, có thể coi $P_r - P_o \approx 0$, ta có:

$$\frac{1}{r}\,2\gamma V_1 = RT\ln\left(\frac{P_r}{P_o}\right) \Rightarrow \ln\frac{P_r}{P_o} = -\frac{2\gamma V_1}{RT}\cdot\frac{1}{r}$$

Dấu trừ có nghĩa rằng từ hướng pha lỏng $P_r < P_o$, bề mặt pha lỏng lõm xuống. Trường hợp ngược lại, khi $P_r > P_o$ bề mặt pha lỏng sẽ có dạng lồi. Phương trình trên là phương trình Kelvin cho cân bằng lỏng - khí.

Phương trình Kelvin có thể áp dụng trong cân bằng rắn - khí, khi thay pha lỏng là pha rắn.

$$\ln\frac{P_a}{P_o} = -\frac{2\gamma.V_a}{RT}\cdot\frac{1}{a}$$

Khi: $P_a - P_o = \Delta P$ - vô cùng nhỏ, có thể tính xấp xỉ:

$$\ln\frac{P_a}{P_o} = \ln\frac{\Delta P_a + P_o}{P_o} = \ln\left[\frac{\Delta P_a}{P_o} + 1\right]$$

$$\approx \frac{\Delta P_a}{P_o}\,\frac{\Delta P_a}{P_o} \approx \frac{2\gamma_{r-k}V_r}{RT}\cdot\frac{1}{a}$$

Tương tự tại vị trí cầu nối là bán kính cong ρ, và như vậy:

$$\ln\frac{\Delta P_\rho}{P_o} = \ln\left(\frac{\Delta P_r + P_o}{P_o}\right) = \ln\left(\frac{\Delta P_r}{P_o} + 1\right) \approx \frac{-2\gamma_{r-k}V_r}{RT}\cdot\frac{1}{\rho}$$

Động lực quá trình là chênh lệch áp suất ΔP, và:

$$\Delta P \approx \Delta P_a + \Delta P_o$$

Động lực quá trình khuếch tán do chênh lệch nồng độ lỗ trống từ bề mặt bán kính *a* tới cầu nối bán kính ρ sẽ là: $\Delta P = \Delta P_a + \Delta P_\rho$. Trị số ΔP sẽ giảm dần trong quá trình kết khối khi ρ tăng dần. Quá trình hình thành cầu nối theo cơ chế này gọi là bay hơi-ngưng tụ. *Có thể thấy nếu theo cơ chế bay hơi-ngưng tụ tâm hạt không hề xích lại gần nhau, nghĩa là không có sự co rút theo cơ chế này.*

8.3 TÁI KẾT TINH VÀ PHÁT TRIỂN HẠT

Biến đổi cấu trúc có thể được thể hiện qua sự phát triển kích thước tinh thể vì những nguyên nhân khác, ví dụ tái kết tinh.

Tái kết tinh là quá trình xảy ra trong vật rắn khi bị biến dạng (do áp lực cơ học). Quá trình xảy ra cũng do giảm năng lượng tự do khi biến dạng. Tái kết tinh và phát triển hạt khi kết khối (xem mục 3 phần 8.2.1) hoàn toàn giống nhau về hình thức, nhưng khác nhau về nguyên nhân. Sự phát triển hạt liên tục tăng hầu như không chịu lực cơ học.

Người ta phân biệt hai quá trình tái kết tinh: loại một và loại hai.

Tái kết tinh loại một là quá trình xảy ra khi vật thể chịu biến dạng dẻo, tạo tâm và hạt mới nhằm giảm năng lượng bề mặt hệ hạt. Đây thực chất là quá trình giải phóng năng lượng tích tụ các tinh thể kim loại khi biến dạng dẻo. Sự phát triển hạt không chỉ do ứng suất nội, mà còn do giảm năng lượng bề mặt do biến đổi tinh thể nhỏ thành tinh thể lớn hơn. Ceramic là hệ đa tinh thể, rất ít khi chịu biến dạng dẻo, hầu như không xảy ra tái kết tinh loại một.

Tái kết tinh loại hai là quá trình không liên quan gì tới vật liệu có bị biến dạng hay không, là sự phát triển kích thước của một số hạt từ những hạt nhỏ hơn bằng cách chuyển giới hạn giữa các hạt hay phát triển hạt.

Có thể dự đoán tốc độ chuyển giới hạn hạt phụ thuộc vào nhiệt độ theo dạng phương trình Ahrenius. Thí nghiệm với các kim loại tương đối nguyên chất khẳng định điều này, tuy nhiên số mũ và năng lượng hoạt hóa có giá trị lớn hơn. Ví dụ như năng lượng

hoạt hóa 10÷100*kcal/mol*, lớn hơn nhiều năng lượng hoạt hóa do khuếch tán theo giới hạn hạt và kể cả giới hạn thể tích. Với các kim loại nguyên chất lại không phải như vậy, các giá trị gần với giá trị lý thuyết hơn. Với *Pb*, E_{hh} = 6,7*kcal/mol*, với *Pb* - 4%Ag E_{hh} = 19,2*kcal/mol*. Thêm 10^{-3}% Cu vào Al, tốc độ tái kết tinh nhôm giảm ba lần. Nói khác đi, các giá trị tính toán chỉ đúng với những kim loại nguyên chất.

8.4 KẾT KHỐI KHI CÓ MẶT PHA LỎNG

Kết khối pha rắn là cơ sở lý thuyết quan trọng cho công nghệ ceramic, đặc biệt với những vật liệu tiên tiến như nhóm vật liệu kết khối và công nghệ kim loại bột. Với nhóm vật liệu gốm sứ cổ điển, vấn đề trung tâm là sự kết khối có mặt của pha lỏng. Trong trường hợp này, độ bền vật liệu phụ thuộc chủ yếu vào độ bền pha lỏng khi nguội (kết tinh một phần và tạo pha thủy tinh).

Hiện tượng quen thuộc dễ hình dung là hiện tượng thấm ướt bề mặt. Sự tiếp xúc pha lỏng - rắn trong các lỗ xốp của các hạt vật liệu được đặc trưng bằng góc thấm ướt θ. Các trường hợp có thể xảy ra như sau:

1- Nếu $\theta > 90^o$, chất lỏng không thấm ướt. Pha rắn - lỏng có xu hướng phân chia riêng biệt. Pha lỏng nếu có thể, sẽ thoát khỏi các lỗ xốp trong pha rắn, để lại lỗ trống. Trường hợp này, độ bền cơ và mật độ của hệ nói chung không tăng.

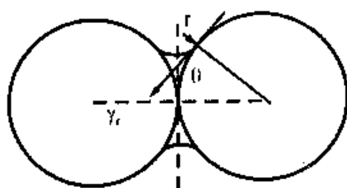
2- Nếu $\theta < 90^o$, chất lỏng thấm ướt năng lượng tự do bề mặt lỏng - rắn giảm. Pha lỏng tạo áp suất mao quản *p*:

$$p = \frac{2\gamma\cos\theta}{r}$$

γ - năng lượng bề mặt (J/m^2); θ - góc thấm ướt (rad); *r* - bán kính cong (*m*).

3- Nếu pha lỏng tạo thành giữa hai hạt chất rắn, sẽ xuất hiện giới hạn khi so sánh sức căng bề mặt pha lỏng - pha rắn với sức căng bề mặt pha rắn - rắn , tùy thuộc vào góc thấm ướt θ, lực sức căng bề mặt có thể tác dụng kéo các hạt rắn vào nhau (lỏng thấm ướt) hoặc làm phân tách các hạt (lỏng không thấm ướt).

8.4.1 Lượng pha lỏng ít, thấm ướt pha rắn tại vị trí tiếp xúc



Hình 8.12 Kết khối có pha lỏng

Kết khối với lượng pha lỏng ít chỉ xảy ra khi các hạt rắn ở vị trí tiếp xúc hòa tan vào pha lỏng, lượng nhỏ pha lỏng nằm ở vị trí tiếp xúc hai hạt rắn tạo bán kính cong âm, kết quả là các hạt bị kéo xích lại gần nhau do tác dụng lực sức căng bề mặt. Vị trí tiếp xúc, lực sức căng bề mặt lớn cũng có tác dụng làm tăng độ hòa tan pha rắn do tăng chênh lệch nồng độ.

Nếu theo cơ chế khuếch tán trong pha lỏng, với quá trình sít chặt:

$$\frac{\Delta l}{l_o} = const.\,\tau^{1/3}.a^{-4/3} \qquad \text{(Kingery)}$$

Nếu như theo cơ chế hòa tan, phương trình Geguzin (1967):

$$\frac{\Delta l}{l_o} = const.\,\tau^{1/2}.\frac{1}{r}$$

r - bán kính lỗ xốp; l_o - kích thước dài ban đầu

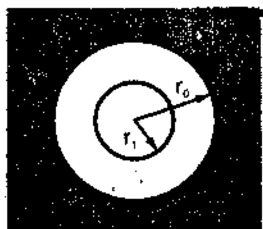
$\Delta l = l_o - l$ sự giảm kích thước dài; a - bán kính hạt.

8.4.2 Lượng pha lỏng đủ lớn tạo pha liên tục lớn tới mức không cần quan tâm tới sự có mặt pha rắn

Pha lỏng với độ nhớt cao xuất hiện nhiều tới mức có thể không cần quan tâm tới sự có mặt pha rắn là trường hợp dễ gặp khi kết khối các vật liệu gốm sứ cổ điển, thủy tinh... *Phần pha lỏng nguội sẽ tạo pha thủy tinh (vô định hình) trong vật liệu.* Chúng ta không xét tới sự giảm kích thước lỗ xốp khi trong lỗ có khí tạo áp lực nhất định rồi thoát ra ngoài (khử bọt). Mô hình còn được dùng cho các chất tinh thể khi biến dạng dẻo. Nếu đánh giá kết khối theo sự giảm thể tích $\frac{\Delta V}{V_o}$ hoặc độ co chiều dài $\frac{3\Delta l}{l_o}$:

$$\frac{\Delta V}{V_o} = \frac{3\Delta l}{l_o} = \frac{9\gamma}{4\eta\, r}t$$

Theo mô hình này, mức kết khối tỷ lệ thuận với sức căng bề mặt γ, tỷ lệ nghịch với độ nhớt động học η và bán kính lỗ xốp *r*. Động học quá trình giảm các lỗ xốp hình cầu bán kính lỗ xốp bán kính *r* được mô tả bởi các phương trình kết khối pha lỏng Mackenzzie và Shuttlerwortha. Với giả thiết trong mỗi lỗ xốp có bán kính *r* sức căng bề mặt là $\frac{2\gamma}{r}$.



Hình 8.11 *Kết khối với lượng pha lỏng lớn là quá trình giảm kích thước lỗ trong khối thủy tinh*

Đặt $\rho = 1 - (\frac{r}{r_o})^3$ (ρ - mức biến đổi lỗ xốp), ta có:

$$\frac{dr}{d\tau} = \frac{1}{2.\eta}.\frac{1}{\rho}$$

Trong thực tế, để tiện tính toán, với giả thiết số lỗ xốp trong một đơn vị thể tích là không đổi, người ta coi ρ như mức biến đổi độ xốp và tính:

$$\frac{d\rho}{d\tau} = \frac{3}{2}\left(\frac{4\pi}{3}\right)^{1/3} \frac{\gamma.n^{1/3}}{\eta}.(1-\rho)^{2/3}\rho^{1/3}$$

Lấy tích phân, ta có:

$$\frac{\gamma.n^{1/3}}{\eta}(1-t_o) = \frac{2}{3}\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3}\int_o^{\rho}\frac{1}{(1-\rho)^{2/3}\rho^{1/3}}d\rho$$

Đo biến đổi độ xốp theo thời gian τ, bắt đầu từ thời điểm τ_o kết quả được tính toán lập đồ thị: $\frac{\gamma.n^{1/3}}{\eta_\infty}(1-\tau_o)$ và ρ sẽ thu được những đường cong chuẩn. Sau đó khi biết các tham số *n*, γ, ρ có thể dựng lại toàn bộ đường cong động học quá trình kết khối.

Với các chất tinh thể khi biến dạng dẻo, lỗ xốp chỉ nhỏ lại khi lực sức căng bề mặt $2\gamma/r$ vượt quá một giới hạn xác định. Điều này cũng tương đương với kích thước lỗ xác định, trên giới hạn này lỗ xốp không giảm kích thước.

Chương 9

ĐỘNG HỌC PHẢN ỨNG PHA RẮN

9.1 KHÁI NIỆM CƠ BẢN VÀ CÁC PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU ĐỘNG HỌC PHẢN ỨNG PHA RẮN

Phản ứng pha rắn theo nghĩa rộng có thể hiểu là tất cả các dạng phản ứng có pha rắn tham gia bao gồm cả những biến đổi cấu trúc, biến đổi liên kết... thậm chí biến đổi không thay đổi thành phần hóa như biến đổi thù hình, sự kết khối (khi xem như quá trình biến đổi nồng độ lỗ trống)... Phần động học phản ứng pha rắn vì vậy không chỉ là những biến đổi hóa học truyền thống (tạo hợp chất hóa học mới). Những dạng biến đổi pha rắn chủ yếu như sau:

1- Phản ứng cộng: $A_r + B = (AB)_r$

B - có thể dạng rắn (r), lỏng (l) hoặc khí (k).

2- Phản ứng trao đổi: $(AB)_r + (CD)_r = (AD)_r + (BC)_r$

$(AB)_r + C_r = (AC)_r + B_k$

3- Phản ứng phân hủy: $A_r = B_r + C_k$

$A_r = B_r + C_r$

9.1.1 Những đặc điểm động học phản ứng pha rắn

Trong phần nhiệt động, chúng ta xét đoán chiều hướng phản ứng bằng xét dấu ΔG. Ta chưa xét tới tốc độ phản ứng, nghĩa là lượng chất biến đổi theo thời gian.

Động học phản ứng pha rắn cũng phải trả lời vấn đề tốc độ phản ứng pha rắn. Đây là bài toán rất khó về mặt thực nghiệm. Thông thường, các nghiên cứu động học có thể phân làm hai bước:

- Xác định bằng thực nghiệm mức độ biến đổi chất và mô tả toán học quá trình,

- Đánh giá các tham số động học và giải thích theo bản chất quá trình.

Với một phản ứng hóa học thông thường gồm hai giai đoạn cơ bản: xảy ra phản ứng và chuyển chất tới vùng phản ứng, cơ chế trong mỗi giai đoạn lại rất phức tạp, gồm nhiều bước kế tiếp. Giai đoạn chậm nhất được gọi là giai đoạn điều khiển quá trình hoặc giai đoạn giới hạn.

Phản ứng pha rắn cũng như một phản ứng hóa học thông thường, nghĩa là cũng gồm hai giai đoạn như trên. Giai đoạn điều khiển trong phản ứng pha rắn là chuyển chất tới vùng phản ứng, cơ chế cơ bản là khuếch tán.

Ví dụ 9.1 Xét phản ứng tạo spinel $ZnO + Fe_2O_3 = ZnFe_2O_4$ gồm hai giai đoạn:

- Khuếch tán tác nhân tới bề mặt phản ứng. Khuếch tán có thể là một chiều.

- Phản ứng tạo spinel.

Trong thực tế, có thể chia thành 6 giai đoạn như sau:

1- Bao phủ bề mặt: chất bao phủ là chất có độ bay hơi hoặc nóng chảy dễ hơn (Fe_2O_3). Đây cũng là giai đoạn chuyển chất tới bề mặt phản ứng

2- Hoạt hóa các tác nhân nhờ hấp phụ và tạo màng phân tử bề mặt

3- Khử hoạt tính bề mặt

4- Hoạt hóa các tác nhân do khuếch tán thể tích

5- Tạo sản phẩm tinh thể của phản ứng

6- Tạo sai sót trong mạng tinh thể các chất tham gia phản ứng.

9.1.2 Mức biến đổi

Mức biến đổi α_i là tỷ lệ số mol (hoặc khối lượng) cấu tử i đã biến đổi so với số mol cấu tử i ban đầu.

$$\alpha_i = \frac{N_i}{N_{i,o}}$$

α_i - mức biến đổi của cấu tử i (%)

N_i - số mol cấu tử i đã biến đổi tại thời điểm đang xét

$N_{i,o}$ - số mol cấu tử i ở thời điểm ban đầu.

Về hình thức, mức biến đổi có nhiều đặc điểm tương tự như nồng độ chất. Tuy nhiên, *về bản chất, mức biến đổi khác với nồng độ trong phản ứng pha lỏng hoặc khí.*

Cần phân biệt rõ khái niệm mức biến đổi và nồng độ chất:

- Mức biến đổi không chỉ đơn trị với mỗi giá trị nhiệt độ áp suất cố định, còn phụ thuộc nhiều vào các yếu tố cấu trúc tinh thể pha rắn.

- Sự biến đổi có thể tạo hợp chất mới, tạo pha riêng biệt. Sự biến đổi cũng có thể hiểu chỉ là sự tạo dung dịch rắn và như vậy, sự phân bố các cấu tử không có quy luật xác định, mặc dù vẫn là pha đồng nhất. Việc lựa chọn cấu tử đánh giá mức biến đổi, vì vậy, cũng cần cân nhắc.

- Nếu trong phản ứng pha rắn hoặc pha khí, nồng độ chất được coi như một hàm trạng thái thì mức biến đổi trong phản ứng pha rắn, trường hợp chung, không được coi như thông số hàm trạng thái.

9.1.3 Phương pháp nghiên cứu động học phản ứng pha rắn

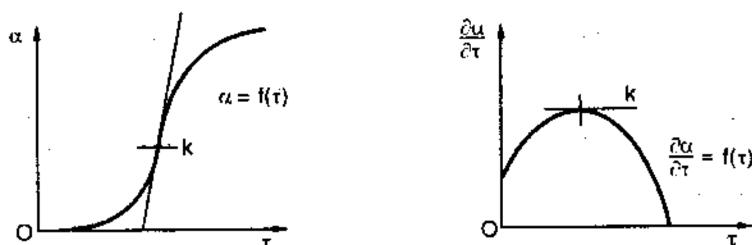
Có thể theo dõi lượng chất biến đổi trong phản ứng pha rắn liên tục hoặc gián đoạn theo thời gian hoặc theo nhiệt độ biến đổi. Các phương pháp chính được chỉ ra dưới đây.

1- Theo thời gian phản ứng, phân thành hai nhóm chính

- Xác định mức biến đổi theo thời gian $\alpha_i = f(\tau)$, hoặc

- Xác định hàm tốc độ biến đổi bậc phản ứng $f(\alpha) = \dfrac{\partial \alpha}{\partial \tau}$

Có thể theo dõi phản ứng theo hai cách: liên tục và gián đoạn (H.9.1).



***Hình 9.1** Đường cong động học phản ứng*

a- Phương pháp liên tục

Là các phương pháp liên tục theo dõi biến đổi lượng chất phản ứng như hàm của thời gian trong điều kiện đẳng nhiệt hoặc biến đổi nhiệt. Các phương pháp thường dùng là:

- Phân tích DTA, TG, DTG. Những phương pháp này chỉ ứng dụng trong trường hợp phản ứng có sự thay đổi khối lượng đáng kể, tạo hiệu ứng nhiệt rõ ràng.

- Phân tích hệ số dãn nở vì nhiệt của chất rắn,

- Đo độ dẫn điện với trường hợp lắp được pin với hệ nghiên cứu và phản ứng dẫn tới sự thay đổi cường độ dòng. Phương pháp này trên thực tế ít dùng, mặc dù rất đẹp về nguyên tắc.

b- Phương pháp gián đoạn

Lượng chất biến đổi được theo dõi theo từng chu kỳ gián đoạn (theo những khoảng thời gian giống nhau).

- Phương pháp ưa dùng và phổ biến nhất là phân tích Rơnghen định lượng. Ngoài ra có thể kể tới phương pháp đo từ tính, điểm Curie...

- Các phương pháp phân tích hóa học đánh giá định lượng lượng chất tham gia phản ứng...

2- Theo nhiệt độ biến đổi có thể phân thành các phương pháp

a- Phương pháp đẳng nhiệt

Các tác nhân được nhanh chóng đưa vào lò ở nhiệt độ cần nghiên cứu phản ứng đẳng nhiệt. Sau những khoảng thời gian

nhất định, xác định lượng chất tham gia phản ứng. Do vật liệu dẫn nhiệt không đồng đều, có sự chênh lệch nhất định giữa thời gian và nhiệt độ thực sự bắt đầu xảy ra phản ứng. Đây là phương pháp phổ biến nhất khi nghiên cứu động học phản ứng pha rắn.Ví dụ: toàn bộ thời gian lưu mẫu trong lò τ_o, phải mất một khoảng thời gian lò đạt nhiệt độ cần nghiên cứu τ_1, thời gian hiệu dụng mẫu thực sự ở nhiệt độ ta cần nghiên cứu sẽ là $\tau_{hd} = \tau_o - \tau_1$

b- Phương pháp đa nhiệt

Đánh giá phản ứng theo toàn bộ nhiệt độ và thời gian. Thực chất đánh giá cần phải theo cách này, song trong thực tế rất ít dùng. Trong trường hợp chung, không xác định được hàm liên hệ bậc phản ứng với thời gian phản ứng, không lấy được tích phân phương trình mức biến đổi theo thời gian biến đổi.

9.2 MÔ HÌNH ĐỘNG HỌC VÀ PHƯƠNG TRÌNH ĐỘNG HỌC ĐẲNG NHIỆT

Theo phương pháp đẳng nhiệt thu được các số liệu thực nghiệm, từ đó dựng đường cong động học mức biến đổi - thời gian biến đổi: $\alpha = f(\tau)$. Đường cong $\alpha = f(\tau)$ thường có dạng rất phức tạp, bước xử lý số liệu tiếp theo là:

1- Thuần túy toán học: tìm phương trình tốt nhất mô tả đường cong thực nghiệm. Các tham số của phương trình không mang ý nghĩa vật lý cụ thể.

2- Dựa vào bản chất hóa lý của quá trình phân tích đường cong động học. Các tham số phương trình trong trường hợp này liên quan tới bản chất quá trình.

9.2.1 Phương trình động học hình thức và phương pháp xác định các tham số phương trình

Mô hình động học hình thức, hay phương trình tốc độ biến đổi, có thể viết theo định luật tác dụng khối lượng:

$$-\frac{\partial(1-\alpha)}{\partial\tau} = \frac{\partial\alpha}{\partial\tau} = k(1-\alpha)^n$$

α - mức biến đổi

τ - thời gian

k - hằng số tốc độ phản ứng

n - chỉ số bậc (tương đương *về hình thức* với bậc phản ứng)

Lấy tích phân:

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = k\int_0^\tau d\tau \Rightarrow \frac{1}{1-n}[1-(1-\alpha)^{1-n}] = k\tau$$

Các bước xử lý tiếp theo như sau:

Cách thứ nhất

Lấy các số liệu thực nghiệm α - τ tương ứng đặt vào phương trình, giải tìm *n* và *k*.

Cách thứ hai

Biến đổi tiếp phương trình như sau:

$$(1-\alpha)^{1-n} = 1-(1-n)\tau.k$$

Phân tích vế trái thành chuỗi, ta có:

$$(1-\alpha)^{1-n} \approx 1-(1-n)\alpha - \frac{n}{2}(1-n)\alpha^2$$

So sánh hai phương trình, ta có:

$$(1-\alpha)^{1-n} = 1-(1-n)\tau.k \approx 1-(1-n)\alpha - \frac{n}{2}(1-n)\alpha^2$$

$$\Rightarrow \quad (1-n)(\tau k-\alpha) \approx \frac{n}{2}(1-n)\alpha^2$$

$$\Rightarrow \quad \alpha = k\tau - \frac{n}{2}\alpha^2$$

Vì α vô cùng bé, có thể tính gần đúng:

$\alpha \approx k\tau \Rightarrow \alpha^2 \approx k\tau\alpha$.

Thay vào phương trình trên, ta có

$$\frac{\tau}{\alpha} = \frac{1}{k} - \frac{n}{2}$$

Đây là phương trình xác định *n* và *k* tương đối đơn giản, dù là gần đúng.

Cách thứ ba

Thực nghiệm theo phương pháp đẳng nhiệt tại hai nhiệt độ T_1 và T_2, ta có cặp giá trị tương ứng (α_1, τ_1) và (α_2, τ_2):

$$(1-\alpha_1)^{1-n} = 1-(1-n)\tau_{.1}k \quad \text{và}$$

$$(1-\alpha_2)^{1-n} = 1-(1-n)\tau_2.k$$

Trừ hai vế, ta có:

$$(1-\alpha_1)^{1-n} - (1-\alpha_2)^{1-n} = (1-n)k(\tau_2-\tau_1)$$

$$\Rightarrow \quad (\tau_2-\tau_1) = \frac{(1-\alpha_1)^{1-n} - (1-\alpha_2)^{1-n}}{(1-n)k}$$

Chia cả tử số và mẫu số cho $(1 - \alpha_2)^{1-n}$, ta có:

$$(\tau_2-\tau_1) = \frac{\dfrac{(1-\alpha_1)^{1-n}}{(1-\alpha_2)^{1-n}} - 1}{\dfrac{(1-n).k}{(1-\alpha_2)^{1-n}}}$$

Lấy *ln* cả hai vế của phương trình:

$$\ln(\tau_2-\tau_1) = \ln\frac{[(1-\alpha_1)^{1-n}/(1-\alpha_2)^{1-n} - 1]}{(1-n).k} + (1-n)\ln(1-\alpha_2)$$

Dùng đồ thị xác định bậc *n* của phản ứng. Dựng đồ thị có hai trục tọa độ là ln $(1 - \alpha_1)$ và ln $(1 - \alpha_2)$. Đồ thị sẽ tuyến tính nếu $\dfrac{(1-\alpha_1)}{(1-\alpha_2)} = const$.

Đây là phương pháp có lời giải đúng và tương đối đơn giản.

Cách thứ tư

Lấy ln phương trình vi phân ban đầu (theo định luật tác dụng khối lượng), ta có:

$$\ln\frac{\partial\alpha}{\partial\tau} = \ln k + n.\ln(1-\alpha)$$

Xác định *n* theo α và τ. Có thể tính gần đúng vi phân bằng $\Delta\alpha/\Delta\tau$.

Cách thứ năm

Theo thời gian biến đổi một nửa lượng chất phản ứng, xác định *k* và *n*. Nếu từ phương trình tác dụng khối lượng ban đầu,

khi α = 0,5 tương ứng với thời gian $\tau_{0,5}$. Ta có thể viết phương trình định luật tác dụng khối lượng như sau:

$$k\tau_{0,5} = \frac{2^{n-1} - 1}{n - 1}$$

Thí nghiệm với hai khối lượng ban đầu khác nhau m_1 và m_2, sẽ có:

$$n = 1 + \ln \frac{(\tau_{0,5})_1}{(\tau_{0,5})_2} (\ln \frac{m_1}{m_2})^{-1}$$

Giải hệ phương trình trên sẽ xác định được n và k.

9.2.2 Mô hình vật lý

Dựa vào bản chất vật lý hoặc hóa lý của quá trình, xây dựng và phân tích đường cong động học. Các tham số phương trình trong trường hợp này liên quan tới bản chất quá trình xảy ra.

1- Mô hình khuếch tán một chiều

a- Mô hình tấm phẳng *(H.9.2)*

Khi nghiên cứu tương tác của các tấm phẳng Ag, Cu và Pb với các halogen trong điều kiện đẳng nhiệt, Taman thấy rằng:

$$\frac{\partial x}{\partial \tau} = \frac{k_1}{x}$$

Trong đó:

x - chiều dầy lớp sản phẩm phản ứng

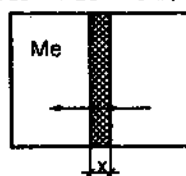
τ - thời gian

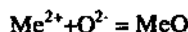
k_1 - hằng số, phụ thuộc tính chất tác nhân và điều kiện phản ứng.

$k_1 = k.D$

với D là hệ số khuếch tán.







Hình 9.2
Mô hình Taman

Lấy tích phân, ta có:

$x^2 = 2kD\tau + C$

khi $\tau = 0$ ta có $x = 0 \Rightarrow C = 0$. Như vậy:

$x^2 = 2kD\tau$ (mô hình Taman)

b- Mô hình tác nhân dạng bột

Mô hình Taman có thể ứng dụng với tác nhân dạng bột khi:

- Bột cấu tử A dạng cầu cùng bán kính R_A
- Cấu tử B có khả năng khuếch tán bề mặt cao nhanh chóng tạo lớp sản phẩm phản ứng trên bề mặt cấu tử A. Giả thiết này đúng nếu tỷ lệ R_A/R_B đủ lớn và lượng cấu tử B dư so với A.
- Tương tác pha rắn bị giới hạn bởi khuếch tán thể tích của cấu tử B qua lớp sản phẩm tới cấu tử A (khuếch tán một chiều)
- Lớp sản phẩm phản ứng không tạo dung dịch rắn với tác nhân phản ứng
- Tỷ lệ thể tích sản phẩm phản ứng với thể tích tác nhân phản ứng xấp xỉ nhau
- Hệ số khuếch tán của quá trình chuyển hạt không đổi theo thời gian, độ hoạt hóa các tác nhân trên lớp giới hạn tác nhân - sản phẩm phản ứng không đổi.
- Chiều dầy lớp sản phẩm phản ứng biến đổi theo luật parabol.

Giả sử xét hạt vật liệu A trước khi tham gia phản ứng có thể tích: $V_A^o = \frac{4\pi}{3} R_o^3$

Nếu lớp sản phẩm phản ứng có chiều dầy x, phần A chưa phản ứng là: $V_A = \frac{4\pi}{3}(R_o - x)^3$

Nếu tại thời điểm τ mức phản ứng là α, biểu thức tính α là:

$$\alpha = \frac{V_A^o - V_A}{V_A^o} = 1 - \frac{V_A}{V_A^o}$$

$$\Rightarrow \quad V_A = V_A^o(1 - \alpha)$$

$$\Rightarrow \quad V_A = \frac{4\pi}{3} R_o^3 (1 - \alpha)$$

So sánh V_A từ những phương trình trên, sẽ có:

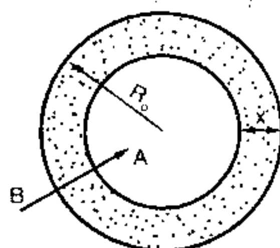
$$V_A = \frac{4\pi}{3} R_o^3 (1 - \alpha) = \frac{4\pi}{3}(R_o - x)^3$$

$$\Rightarrow \quad x = R_o(1 - \sqrt[3]{1 - \alpha})$$

Khi mức biến đổi nhỏ, có thể kết hợp với mô hình Taman (cho tấm phẳng) ở trên khi tính x, ta được mô hình Iander:

$$(1 - \sqrt[3]{1 - \alpha})^2 = \frac{2kD\tau}{R_0^2} = k_I\tau \quad \text{(mô hình Iander)}$$

Mô hình Iander mô tả động học quá trình chỉ đúng trong trường hợp mức biến đổi nhỏ $\alpha \le 0{,}2 - 0{,}4$. Một trong những thiếu sót của mô hình là không mô tả được diện tích bề mặt thay đổi trong quá trình phản ứng.



R_o - bán kính ban đầu của tác nhân A

x- chiều dầy lớp phản ứng

Hình 9.3 *Sơ đồ phản ứng pha rắn theo mô hình Iander*

c- Mô hình Ginstling và Brounstein

Trên cơ sở mô hình Iander, Ginstling và Brounstein, không giả thiết sự phát triển lớp sản phẩm phản ứng theo qui luật bậc hai, mà cho rằng: nếu quá trình khuếch tán B → A là một chiều, thì biến đổi chiều dày lớp phản ứng theo thời gian mô tả như sau:

$$\frac{\partial x}{\partial \tau} = k\frac{R_o}{x(R_o - x)}$$

Thay giá trị $x = R_o(1 - \sqrt[3]{1-\alpha}) = R_o[1-(1-\alpha)^{1/3}]$ vào, ta có:

$$-\frac{R_o\partial(1-\alpha)^{1/3}}{\partial \tau} = k\frac{R_o}{x(R_o - x)}$$

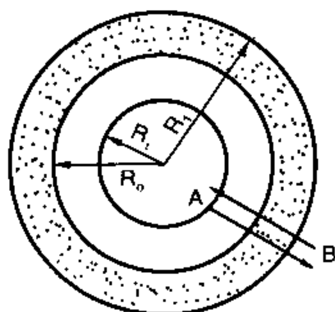
$$\Rightarrow \quad -\frac{\partial(1-\alpha)^{1/3}}{\partial \tau} = k\frac{1}{R_o^2[1-(1-\alpha)^{1/3}] - R_o^2[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2}$$

$$\left\{[1-(1-\alpha)^{1/3}] - [1-(1-x)^{1/3}]^2\right\}d[1-(1-x)^{1/3}] = \frac{k}{R_o^2}d\tau$$

$$\Rightarrow \quad 1 - \frac{2}{3}\alpha - (1-\alpha)^{2/3} = \frac{2k_{G-B}}{R_o^2}\tau \quad \text{(mô hình Ginstling-Brounstein)}$$

(thay $k = k_{G\text{-}B}$ nhằm nhấn mạnh tên mô hình).

d- Mô hình Carter (H.9.4)



R_o - bán kính ban đầu của tác nhân A

R_τ - bán kính phần tác nhân A chưa tham gia phản ứng tại thời điểm τ

R_1 - bán kính hạt bao gồm phần sản phẩm phản ứng bao quanh phần cấu tử A chưa phản ứng

Hình 9.4 *Sơ đồ phản ứng Carter*

Khi tính tới khối lượng riêng và do đó thể tích lớp sản phẩm phản ứng và tác nhân là khác nhau. Như vậy, thể tích hình cầu tác nhân A tại thời điểm bất kỳ bằng tổng thể tích sản phẩm đã phản ứng và phần còn lại chưa phản ứng:

$$\frac{4}{3}\pi.R_1^3 = \frac{4}{3}\pi.(R_o^3 - R_\tau^3)z + \frac{4}{3}\pi.R_\tau^3$$

$$\Rightarrow \qquad R_1^3 = zR_o^3 + (1-z)R_\tau^3$$

z - tỷ lệ thể tích tương đương sản phẩm và tác nhân ban đầu

R_o - bán kính ban đầu của tác nhân

R_τ - bán kính phần tác nhân chưa phản ứng

R_1 - bán kính khối hình cầu kể cả tác nhân chưa phản ứng và phần chất đã phản ứng.

Khi tính rằng tốc độ giảm thể tích của phần chất chưa phản ứng tương tự tốc độ truyền nhiệt qua lớp vỏ hình cầu (mô hình Barer), ta có:

$$\frac{dV_\tau}{d\tau} = 4R_\tau^2.\frac{\partial R_\tau}{\partial \tau} = -\frac{4\pi kDR_\tau}{R_1 - R_\tau}$$

hoặc: $$R_\tau.dR_\tau - \frac{R_\tau^2}{R_1}dR_\tau = -kDd\tau$$

Kết hợp các phương trình, có:

$$R_\tau.dR_\tau - \frac{R_\tau^2 dR_\tau}{[zR_o^3 + R_\tau^o(1-z)]^{1/3}} = -kDd\tau$$

Lấy tích phân và tính điều kiện biên: $\tau = 0$ thì $R_\tau = R_o$, ta có:

$$\frac{R_\tau^2}{2} - \frac{[zR_o^2 + R_\tau^2(1-z)]^{2/3}}{2.(1-z)} = kD\tau = \frac{zR_o^2}{2(1-z)}$$

Theo mô hình này : $R_\tau = R_o(1-\alpha)^{1/3}$. Thay vào phương trình trên, ta có:

$$\frac{z}{z-1} - (1-\alpha)^{2/3} - \frac{[1+\alpha.(z-1)]^{2/3}}{2(z-1)} = \frac{2kD\tau}{R_o^2} = k_C\tau$$

(Mô hình Carter)

Sử dụng mô hình Carter gặp nhiều khó khăn khi phải tính z. Mô hình Carter có thể dùng khi tỷ lệ thể tích đương lượng giữa sản phẩm phản ứng và tác nhân tham gia phản ứng không quá 2.

e- Mô hình Duwald và Wagner H. C. Z.

Giải phương trình của định luật Fick khi tác nhân B khuếch tán vào hạt A với bán kính R_o trong điều kiện dòng khuếch tán không ổn định, nguồn khuếch tán không đổi trong suốt quá trình (tương ứng với sự tạo dung dịch rắn), Duwald H. và Wagner C.Z. đưa ra mô hình:

$$1-\alpha = \frac{6}{\pi^2}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n^2}\exp\left(-\frac{n^2\pi^2 D\tau}{R_o^2}\right) - \frac{6}{\pi^2}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n^2}\exp(-k\tau)$$

n - số nguyên, đặc trưng cho số số hạng ngắt từ chuỗi vô hạn khi phân tích hàm $\alpha = f(\tau)$

Trường hợp đơn giản nhất, $n = 1$:

$$\ln\frac{6}{\pi^2(1-\alpha)} = k_{D-W}\tau \quad \text{(Phương trình Duwald - Wagner)}$$

f- Phương trình Zuravxki - Lexokhin - Tempenman

Khi tính tới sự biến đổi nồng độ chất khuếch tán trong quá trình phản ứng, tức là coi động lực thực của quá trình có tính tới phần chất đã phản ứng (a). Zuravxki - Lexokhin - Tempenman đề nghị mô hình thực nghiệm sau:

$$\frac{\partial x}{\partial \tau} = \frac{kD}{x}(1-\alpha)$$

Lấy tích phân và thay:

$$x = R_o [1 - (1-\alpha)^{1/3}]$$

Ta có phương trình Zuravxki - Lexokhin - Tempenman:

$$[(\frac{1}{(1-\alpha)^{1/3}} - 1]^2 = k_{Z-L-T}\tau$$

2- Mô hình khuếch tán ngược

Trong các mô hình trên cơ sở mô hình Iander, chúng ta chỉ xét sự khuếch tán một chiều chất bao phủ B → A.

Trường hợp khuếch tán một chiều ngược lại A → B. Khi đó A khuếch tán tới lớp bề mặt phân chia AB – A, phản ứng và lớp sản phẩm phản ứng phát triển từ đây ta gọi là khuếch tán ngược.



***Hình 9.5** Mô hình khuếch tán ngược theo Vaner*

a) Khuếch tán ngược; b) Khuếch tán hai chiều

Tương tự như trên, đây cũng là mô hình khuếch tán một chiều, vì vậy, các mô hình khuếch tán ngược tuân theo các giả thiết đã có, chỉ khác về chiều khuếch tán (được gọi là mô hình khuếch tán ngược), và có dạng như sau:

Phương trình động học khuếch tán ngược Iander

$$[(1+\alpha)^{1/3} - 1]^2 = k_I\tau$$

Phương trình động học khuếch tán ngược Ginstling

$$1 - \frac{2}{3}\alpha - (1+\alpha)^{2/3} = k_G\tau$$

Mô hình ngược Carter

$$\frac{1}{z} + \frac{2}{3}\alpha - \frac{(1+\alpha z)^{2/3}}{z} = k_C\tau$$

3- Mô hình khuếch tán hai chiều

Nếu lớp sản phẩm phản ứng do khuếch tán cả hai phía A ↔ B thì động học phản ứng phụ thuộc hai giá trị:

- γ tỷ lệ thể tích sản phẩm phản ứng AB, tạo thành ở lớp ngoài và lớp trong AB

- z tỷ lệ đương lượng giữa sản phẩm phản ứng và tác nhân A

Nếu:

a) $\gamma = z - 1$ thì động học phản ứng được mô tả bởi phương trình Cater - Varner.

b) $0 \le \gamma < z - 1$ phản ứng xảy ra với ưu thế khuếch tán của tác nhân B, có thể mô tả động học bằng phương trình Carter – Varner.

c) $\gamma \to \infty$ tất cả sản phẩm tạo thành ở lớp phía ngoài AB do khuếch tán tác nhân A, có thể theo mô hình ngược Iander.

d) $\infty > \gamma > z - 1$, phản ứng xảy ra với ưu thế khuếch tán của tác nhân A cũng như thể tích của A. Phần lớn thể tích sản phẩm trên bề mặt A – AB do tác nhân B khuếch tán. Sự tiếp xúc liên kết chặt trên lớp giới hạn phân chia pha A – AB bị phá hủy và phần chất A còn lại bị "rơi" trên đáy hình cầu rỗng. Động học phản ứng được mô tả bởi phương trình:

$$\frac{1+\gamma}{z}\left[\frac{1+\gamma}{\gamma} - \left(1 - \frac{\alpha.z}{1+\gamma}\right)^{2/3} - \frac{1}{\gamma}\left(1 + \frac{\alpha.z.\gamma}{1+\gamma}\right)^{2/3}\right] = k\tau$$

Khi $z = 1$, có:

$$(1+\gamma)\left[\frac{1+\gamma}{\gamma} - \left(1 - \frac{\alpha.}{1+\gamma}\right)^{2/3} - \frac{1}{\gamma}\left(1 + \frac{\alpha.\gamma}{1+\gamma}\right)^{2/3}\right] = k\tau$$

Thực tế, khi $z = 1,2$ và $2,4$ và $\gamma = 3$, hằng số cân bằng k trong hai phương trình trên khác nhau không đáng kể, vì vậy, người ta thường dùng mô hình rút gọn với $z \approx 1$.

9.3 MÔ HÌNH TÁC NHÂN BỘT CÓ HỆ SỐ KHUẾCH TÁN BIẾN ĐỔI THEO THỜI GIAN

Khi thực hiện phản ứng pha rắn, các tác nhân thường ở dạng bột, mức hoạt hóa cao và nồng độ sai sót không cân bằng lớn. Tác dụng của nhiệt trong quá trình phản ứng làm giảm nồng độ sai sót không cân bằng, ngay cả khi lưu đẳng nhiệt. Vì vậy, hệ số khuếch tán D tỷ lệ nghịch với thời gian tác dụng nhiệt τ. Như vậy, trong phản ứng pha rắn với các tác nhân hoạt hóa, trong hỗn hợp tác nhân phản ứng không có cân bằng khu vực trong thể tích sản phẩm cũng như trên bề mặt phân chia pha.

Taman trên cơ sở phản ứng nghiên cứu phản ứng $CuO+WO_2$ đưa ra mô hình động học:

$$\frac{\partial x}{\partial \tau} = \frac{k}{\tau}$$

Trên cơ sở các giả thiết của Iander (loại trừ giả thiết hệ số khuếch tán không biến đổi theo thời gian và quy luật parabol của chiều dầy lớp phản ứng), lấy tích phân phương trình trên, ta có mô hình động học cho các tác nhân phản ứng dạng bột:

$$1 - \sqrt[3]{1-\alpha} = k \ln \tau \qquad \text{(Phương trình Taman - Iander)}$$

Kreger và Schiler đưa ra mô hình tương tác các tác nhân hoạt hóa sau: $\dfrac{\partial x}{\partial \tau} = \dfrac{k}{x.\tau}$

Lấy tích phân, với điều kiện biên $x = 0$ khi $\tau = 0$, ta có:

$$x^2 = 2k\ln\tau$$

Trường hợp này, nếu thay $x = R_o(1 - \sqrt[3]{1-\alpha})$ ta có:

$$(1 - \sqrt[3]{1-\alpha})^2 = k \ln \tau \qquad \text{(Phương trình Kreger - Schiler)}$$

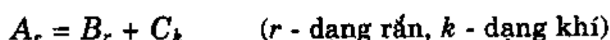
Khanber sử dụng mô hình Carter và Valenci đề nghị phương trình động học mô tả tương tác các tác nhân bột như sau:

$$1 - \frac{2}{3}\alpha - (1-\alpha)^{2/3} = k.\ln \tau$$

$$\frac{z}{z-1} - (1-\alpha)^{2/3} - \frac{[1+\alpha(z-1)]^{2/3}}{z-1} = k$$

9.4 TẠO MẦM LÀ QUÁ TRÌNH ĐIỀU KHIỂN ĐỘNG HỌC PHẢN ỨNG

Một trong những phản ứng quan trọng là các phản ứng có sự phân hủy khí. Phương trình chung có dạng:



$$A_r = B_r + C_k \qquad (r \text{ - dạng rắn, } k \text{ - dạng khí})$$

Điển hình là phản ứng phân hủy muối cacbonat hoặc hydroxyt.

Ví dụ: phản ứng $CaCO_3 = CaO + CO_2$ theo cơ chế như sau:

1- Phản ứng trên bề mặt $CaCO_3 - CaO$,

2- Chuyển CO_2 khỏi bề mặt,

3- Mầm tinh thể CaO xuất hiện trên bề mặt $CaCO_3$. Về thực nghiệm, đây là giai đoạn chậm nhất (giai đoạn điều khiển quá trình).

Để lập phương trình động học, ta giả thiết số mầm tinh thể tạo thành trên bề mặt phản ứng tại thời điểm đầu là N_o và tại thời điểm τ là N. Có thể viết phương trình mô tả quá trình như sau:

$$\frac{dN}{d\tau} = k_1(N_o - N)$$

Lấy tích phân, có:

$$N = N_o\,(1 - e^{-k_1\tau})$$

Thay giá trị N vào phương trình trên, ta có:

$$\frac{dN}{d\tau} = k_1.N_o\,.e^{-k_1}$$

Dạng cụ thể của phương trình động học phụ thuộc những cơ chế phản ứng có thể. Xét một số trường hợp như sau:

9.4.1 Mầm tinh thể phát triển nhanh chóng bao phủ kín bề mặt

Mầm tinh thể là sản phẩm phản ứng tạo thành ngay trên bề mặt hạt và phát triển rất nhanh theo cả hai hướng bề mặt cho tới khi phủ kín bề mặt. Trường hợp này được coi như mô hình khuếch tán dạng bột tạo lớp màng ở phần trên. Các muối Ag_2CO_3, $Mg(OH)_2$ phân hủy theo cơ chế này.

9.4.2 Mầm tinh thể phát triển không đủ nhanh để phủ kín bề mặt

Theo cơ chế 9.4.1, các mầm tinh thể không đủ nhiều và phát triển không đồng thời. Giả sử hạt cầu bán kính a_o, tốc độ phát triển mầm không đổi. Nếu tính lượng chất phản ứng với những mầm bắt đầu phát triển tại thời điểm τ_o ta có:

$$a(\tau, \tau_0) = a_o - k_2(\tau - \tau_0)$$

Tính thể tích lượng đã phản ứng cho một hạt tại thời điểm t, ta có:

$$V(\tau, \tau_o) = \frac{4}{3}\pi\{a_o^3 - [a_o - k_2(1 - \tau)]^3\}$$

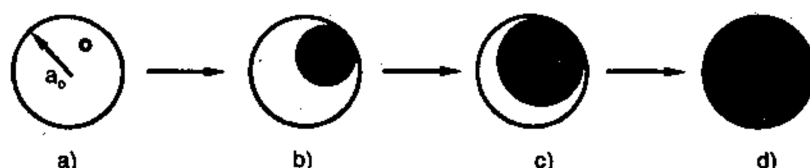
Thể tích cho cả hệ có A_o hạt sẽ là:

$$V(t) = \int_0^{\tau} v(\tau, \tau_o)\left[\frac{dN}{d\tau}\right]_{\tau} d\tau$$

$$= \frac{4}{3}\pi k_1 A_o \int_0^{\tau} (a_o^3 - [a_o - k_2(1 - \tau)]^3) e^{-k_1\tau} d\tau$$

Tính theo mức biến đổi $\alpha = \dfrac{V_t}{V_\infty}$ lập hàm $\alpha = f(\tau)$.

9.4.3 Quá trình từ một mầm duy nhất



Hình 9.6 *Sơ đồ quá trình phân hủy hạt từ một mầm duy nhất*
a) Tạo mầm; b) và c) Phát triển mầm; d) Kết thúc

Một mầm tinh thể duy nhất phát triển dần cho tới khi chiếm toàn bộ thể tích hạt cầu. Thể tích phần sản phẩm phản ứng nếu coi dạng cầu bán kính r là:

$$V(t) = \pi\left[\frac{2r^3}{3} - \frac{r_4}{4a_o}\right]$$

Chia cả hai vế cho V_o và tính theo mức biến đổi $\alpha = \frac{V_t}{V_o}$, ta

sẽ có: $$\alpha(t) = \frac{1}{2}\left[\frac{k_2 t}{a_o}\right]^3 - \frac{3}{16}\left[\frac{k_2 t}{a_o}\right]^4$$

9.4.4 Trên bề mặt phát triển nhiều mầm, các mầm phát triển dần dần chiếm toàn khối

Các mầm phát triển không đồng thời, mà lệch thời điểm xuất hiện. Ta vẫn giả thiết tốc độ phát triển từ mỗi mầm là như nhau.



Hình 9.7 *Sơ đồ động học quá trình nhiều mầm ở những thời điểm khác nhau*

Gọi α_{max} là mức biến đổi lớn nhất của một mầm nào đó, chưa có sự bao phủ lẫn nhau.

$$\frac{d\alpha}{d\alpha_{max}} = 1 - \alpha$$

$$\alpha_{max} = \int_o^t \frac{d\alpha}{1-\alpha} = -\ln(1-\alpha)$$

Nếu so sánh với trường hợp a), ta có thể tính:

$$\alpha_{max} = \frac{1}{V_\infty}\int_o^\tau v(\tau, \tau_o)\left[\frac{dN}{dt}\right]_{\tau=\tau} d\tau$$

Kết hợp cả hai trường hợp, có thể viết như sau:

$$\alpha_{max} = -\ln(1-\alpha) = \frac{1}{V_\infty}\int_o^\tau v(\tau, \tau_o)\left[\frac{dN}{dt}\right]_{\tau=\tau} d\tau$$

ta có: $$V(t) = \frac{4\pi r^3}{3} = \frac{4\pi}{3}[k_2(1-\tau)]^3$$

và từ đó: $$-\ln(1-\alpha) = \frac{k_1 N_o}{V_\infty}\int_o^t \frac{4\pi}{3}[k_2(t-\tau)]^3 e^{-k_1\tau} d\tau$$

$$\alpha_{max} = \frac{8\pi N_o k_2^3}{V_\infty k_1^3}[e^{-k_1 t} - 1 + k_1 t - \frac{(k_1 t)^2}{2!} + \frac{(k_1 t)^3}{3!}]$$

với $r = k_2(t - \tau)$

Trong giai đoạn ban đầu, không có sự bao phủ sản phẩm giữa các tâm kết tinh, chưa có sự bao phủ sản phẩm phản ứng giữa các tâm kết tinh với nhau, có thể coi $\alpha = \alpha_{max}$ và dùng phương trình này tính α.

Ở giai đoạn cuối (hoặc coi là cuối, khi thời gian τ đủ lớn) có thể tính: $\alpha_{max} = -\ln(1-\alpha) = \dfrac{\frac{4}{3}\pi N_o k_2^3}{V_\infty}.\tau^3$

Hoặc có thể tính (rút từ mô hình Jander):

$$\alpha_{max} = 1 - e^{-k.\tau^2} \text{ với } K = \frac{4\pi N_o k_2^3}{3V_\infty}$$

9.5.4 Mô hình khác cho phản ứng A + B = AB nhưng quá trình điều khiển là phát triển mầm từ cấu tử A (*mô hình Hurtbet*)

Giả sử B bao phủ A, phản ứng A + B = AB xảy ra theo hướng khuếch tán A vào B. Các phương trình động học mô tả quá trình thường có dạng chung là:

$$\ln\frac{1}{1-\alpha} = k\tau^n$$

$0,5 < n < 4$ – hằng số, phụ thuộc cơ chế phản ứng và các yếu tố cấu trúc.

Lấy ln cả hai vế, có:

$$\ln(\ln\frac{1}{1-\alpha}) = n\ln(k\tau)$$

Dùng các số liệu thực nghiệm xác định mức biến đổi α. Dựng đồ thị $\ln(\ln\frac{1}{1-\alpha})$ - lnτ. Từ đồ thị xác định hằng số k và n (góc nghiêng tgα = n).

9.5 ĐỘNG HỌC PHẢN ỨNG PHA RẮN TRONG HỆ ĐA PHÂN TÁN

Tất cả các mô hình đã phân tích ở trên đều dựa trên mô hình hạt cầu có cùng kích thước, ta gọi là hệ đơn phân tán (chỉ dùng duy nhất một thông số là bán kính hạt có thể mô tả hệ).

Thực tế, hệ hạt là đa phân tán, nghĩa là phải dùng nhiều hơn một thông số mô tả hệ. Đơn giản về kích thước hình học, hệ bao gồm rất nhiều hạt với kích thước khác nhau và hơn nữa, với khả năng phản ứng cũng hết sức khác nhau. Đây là lý do làm phản ứng pha rắn càng trở nên phức tạp. Có thể các hạt mịn hơn sẽ bắt đầu phản ứng sớm hơn, các hạt thô với mức hoạt hóa kém hơn sẽ phản ứng chậm hơn.

Phân tích động học quá trình với hệ hạt có kích thước khác nhau (hệ đa phân tán) rất phức tạp, mặc dù có ý nghĩa thực tế lớn. Chúng ta có thể xét một mô hình (mô hình Kapur) dưới đây.

Mô hình Kapur P.C

Giả sử hệ ta xét hệ hạt có hàm biểu diễn phần khối lượng $M(r)$, trong đó gồm các hạt kích thước r tới $r+dr$. Nếu coi kích thước hạt trong hệ là liên tục, có thể viết:

$$\int_{r_{min}}^{r_{max}} M(r)dr = 1$$

r_{min} - phần kích thước hạt nhỏ nhất; r_{max} - phần kích thước hạt lớn nhất.

Gọi mức biến đổi trong phản ứng pha rắn tại thời điểm τ là $\alpha(\tau)$, phần hạt tham gia phản ứng từ cỡ hạt nhỏ r_{min} tới cỡ hạt lớn r_τ là:

$$\alpha(\tau) = \int_{r_{min}}^{r_\tau} M(r).\alpha(r, \tau)dr$$

Nếu mô hình động học khuếch tán F có thể biểu diễn ở dạng:

$$F(\alpha, r, \tau) = \frac{k_T}{r^m}\tau$$

k_T - hằng số tốc độ phụ thuộc nhiệt độ T

m - chỉ số bậc, thường bằng 1 hoặc 2; τ - thời gian.

Giả sử tại thời điểm τ', các hạt có bán kính tới r' phản ứng hết. Như vậy, có thể viết:

$$F(1, \tau', \tau') = \frac{k_T}{r^m}\tau' \Rightarrow \tau'(r') = \frac{F(1, r', \tau')r^m}{k_T}$$

hoặc: $\alpha(r, k\tau) = 1$ với $r_{min} \le r \le r'$

Như vậy, hệ bị chia thành hai phần đã phản ứng và chưa phản ứng.

Khi $\tau < \tau'(r_{min})$

$$\alpha(\tau) = \int_{r_{min}}^{r_{max}} M(r).\alpha(r, kt)dr$$

hoặc $\alpha(r, k\tau) < 1$ với $r_{min} \le r \le r_{max}$

Khi $\tau > \tau'(r_{min})$

$$\alpha(\tau) = \int_{r'}^{r_{max}} M(r)\alpha(r, kt)dr + \int_{r_{min}}^{r'} M(r)dr$$

Đổi biến $t = kt$, với k là hệ số đặc trưng, nhằm đơn giản hóa dạng hàm số mô tả quá trình. Giả sử:

$\alpha(t) = \Phi(kt)$

Nếu chọn:

$$k = A exp(-E/RT) \Rightarrow \alpha(t) = \Phi[A exp(-E/RT).t]$$

Chọn một giá trị mức biến đổi cố định α_f nào đó (thông thường chọn f = 0,5). Tương ứng với mức biến đổi f là T_f và t_f nào đó (để đơn giản, ta bỏ chữ f ở hai ký hiệu này), ta có:

$$A exp(-E/RT).t(T) = C.\alpha_f \Rightarrow exp(-E/RT).t(T) = \frac{1}{A}C.(\alpha_f)$$

$C(\alpha_f)$ - hệ số phụ thuộc mức biến đổi

Chọn $f = 0,5 \Rightarrow k = C_{0,5}/t_{0,5}$

$$\alpha(t) = \Phi(C_{0,5}.t/t_{0,5}) = \overline{\Phi}(t/t_{9,5})$$

$\overline{\Phi}(t/t_{9,5})$ là hàm một biến với cơ chế và hệ hạt đa phân tán đang xét. Mức biến đổi $\alpha(t)$ có thể tính như hàm một biến theo thời gian, nhờ vậy có thể tìm được k khi dùng $t/t_{0,5}$ thế vào phương trình tính $\alpha(t)$ nếu mô hình lựa chọn là phù hợp.

9.6 SỰ PHỤ THUỘC HẰNG SỐ TỐC ĐỘ PHẢN ỨNG VÀO NHIỆT ĐỘ

Cũng như trong các phản ứng hóa học ở pha lỏng hoặc pha khí, quan hệ năng lượng hoạt hóa E và hằng số tốc độ phản ứng k được đánh giá theo phương trình Arrenius:

$$k = A\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

k - hằng số tốc độ phản ứng; E - năng lượng hoạt hóa; A - hằng số.

Để xác định hằng số tốc độ phản ứng, vẽ đồ thị k - $1/T$. Trên đồ thị ta sẽ có: $\text{tg}\alpha = \frac{E}{2{,}303R}$. Với những phản ứng mà phương trình $kt = f(\alpha)$ đơn trị. Năng lượng hoạt hóa có thể xác định không cần biết hằng số tốc độ k và bậc phản ứng n. Giả sử ta biết mức biến đổi $\alpha = 0{,}5$ ở mọi nhiệt độ có $kt_{0,5} = \text{b} \Rightarrow k = \frac{b}{t_{0,5}}$. Thay những giá trị này vào phương trình Arrenius, ta có:

$$\frac{1}{t_{0,5}} = \frac{A}{b}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

$$\Rightarrow \log t_{0,5} = const + \frac{E}{2{,}303.RT}$$

Như vậy, quan hệ $\log t_{0,5}$ - $1/T$ là đường thẳng với $\text{tg}\alpha = \frac{E}{2{,}303RT}$.

Về mặt thực nghiệm, dễ dàng xác định E khi dựng được đường thẳng $\log t_{0,5} - 1/T$.

Chương 10

TRẠNG THÁI HOẠT HÓA CỦA CHẤT RẮN

10.1 BẢN CHẤT TRẠNG THÁI HOẠT HÓA

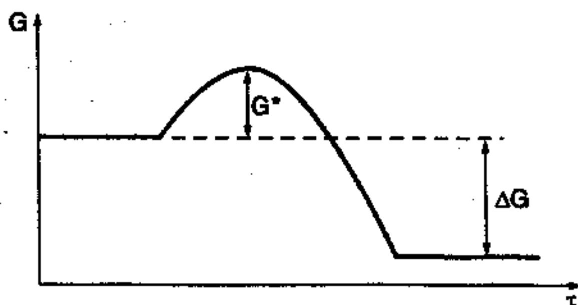
10.1.1 Khái niệm và định nghĩa

Trạng thái hoạt hóa là khả năng tham gia phản ứng hóa học của các chất rắn. Khả năng tham gia phản ứng của chất rắn không chỉ phụ thuộc thành phần hóa và thành phần pha mà còn phụ thuộc rất nhiều vào cấu trúc mạng tinh thể, kiểu sai sót, nồng độ sai sót, trạng thái bề mặt... cũng như điều kiện tiến hành phản ứng và vì vậy, khó xác định về mặt thực nghiệm.

Mức hoạt hóa (hay năng lượng tự do dư $\Delta G^{dư}$) của chất rắn được xác định bằng hiệu năng lượng tự do giữa trạng thái hoạt hóa ΔG_T^* và trạng thái chuẩn ΔG_T^o:

$$\Delta G^{dư} = \Delta G_T^* - \Delta G_T^o$$

Trạng thái chuẩn là trạng thái cân bằng của các chất rắn. Sai sót do các mất trật tự ô mạng tương ứng với năng lượng tự do Gibbs ΔG_T^o. Trạng thái hoạt hóa ΔG_T^* là trạng thái dư năng lượng tự do Gibbs so với pha có cùng thành phần ở trạng thái chuẩn. Nói cách khác, mức hoạt hóa chính là chênh lệch giữa năng lượng thực và năng lượng ở trạng thái cân bằng.



Hình 10.1 Sơ đồ minh họa trạng thái hoạt hóa

10.1.2 Những yếu tố ảnh hưởng

$\Delta G^{dư}$ có thể xác định bằng thực nghiệm, tuy nhiên, chỉ mang giá trị tương đối vì có rất nhiều yếu tố ảnh hưởng không kiểm soát được (ảnh hưởng của các dạng sai sót cấu trúc khác nhau, bề mặt tự do, vi ứng suất, lệch mạng, sai sót vĩ mô trên bề mặt các hạt...). Trên thực tế, những yếu tố này ảnh hưởng qua lại rất phức tạp và luôn thay đổi trong quá trình biến đổi của pha rắn (phản ứng hoặc kết khối). Việc tạo điều kiện hình thành và gia công tác nhân chính là tạo điều kiện cho một trong các dạng sai sót không cân bằng chiếm vai trò chủ yếu, từ đó có thể theo dõi điều khiển quá trình. Đây là nhiệm vụ hết sức khó khăn trong công nghệ.

Khi giải thích cơ chế xuất hiện và bản chất bền vững tương đối của pha hoạt hóa thường dùng khái niệm quá bão hòa hoặc pha giả bền. Người ta cũng ghi nhận sự hình thành pha rắn do phản ứng topo hoặc ảnh hưởng của các pha trước đó tạo hiện tượng "vật liệu có trí nhớ". Theo Hutin, đây là hiện tượng khi tạo pha rắn mới các nguyên tử hoặc ion có xu hướng phân bố về mặt tinh thể học, tương tự kiểu mạng ban đầu. Theo Konobeevski "hình dạng và hướng mầm tinh thể pha mới kết tinh trong môi trường dị hướng phải đảm bảo nguyên tắc cực tiểu năng lượng". Như vậy, phân bố nguyên tử trên bề mặt tiếp xúc pha mới và pha cũ có sự tương ứng tối đa.

Điều kiện để tinh thể định hướng biểu thị bằng bất phương trình:

$$A + E - z \leq A_I$$

trong đó:

A, E - công và năng lượng tạo mầm trên bề mặt khi kết tinh định hướng

z - công hay lực kết dính, tạo nên khi biến dạng

A_1 - công tạo mầm không gian khi kết tinh không định hướng.

Trường lực tương tác trên bề mặt chất ban đầu và sản phẩm nếu không vượt quá 18% thì có thể xảy ra kết tinh có định hướng xét về mặt hóa học topo. Do kết tinh có hướng các chất rắn, mạng tinh thể của chúng thường bị lệch. Sự lệch mạng chính là nguồn gốc tạo năng lượng dư Gibbs. Năng lượng dư là cực đại khi sự khác

nhau về tham số ô mạng tinh thể chất ban đầu và pha mới tạo thành là cực đại. Khi đó, sự kết tinh định hướng và liên kết với lệch mạng chỉ xảy ra nếu phản ứng đủ chậm.

Do kết tinh có hướng các chất rắn, mạng tinh thể của chúng thường bị lệch. Sự lệch mạng chính là nguồn gốc tạo năng lượng dư Gibbs. Năng lượng dư là cực đại khi sự khác nhau về tham số ô mạng tinh thể chất ban đầu và pha mới tạo thành là cực đại. Khi đó, sự kết tinh định hướng và liên kết với lệch mạng mạng chỉ xảy ra nếu phản ứng đủ chậm.

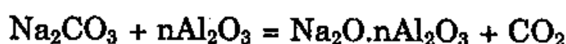
Ảnh hưởng của nguồn gốc xử lý nhiệt trước đó tới hoạt tính pha rắn được giải thích bằng thuyết quá bão hòa Roginski. Theo đó, hoạt tính và nguồn gốc tính chất hóa lý của chất rắn phụ thuộc vào mức năng lượng cần để đạt tới cân bằng ở thời điểm tạo mạng tinh thể chất rắn.

Đánh giá định lượng sự quá bão hòa (hoạt tính pha rắn) ΔG^*, Roginski đưa ra công thức tính như sau:

$$\Delta G^* = -RT\ln(\frac{\pi}{P})$$

π - áp suất hơi cân bằng hoặc sản phẩm dạng khí khi phân hủy chất ban đầu; p - áp suất thực hiện quá trình tạo pha mới.

Ví dụ 10.1 Xét phản ứng điều chế $Na_2O.nAl_2O_3$ ($5,3 \le n \le 8,5$) theo sơ đồ sau:



$$Na_2CO_3 + nAl_2O_3 = Na_2O.nAl_2O_3 + CO_2$$

Nếu chất ban đầu α - Al_2O_3 thì phản ứng bắt đầu từ 1500°C.

Nếu chất ban đầu là γ - Al_2O_3 thì phản ứng có thể xảy ra ở nhiệt độ thấp 1200÷1300°C.

Hiện tượng này được gọi là hiệu ứng Hedval, liên quan tới sự tăng khả năng phản ứng theo trạng thái hoạt hóa tinh thể.

Trong phản ứng nêu trên, do biến đổi γ - $Al_2O_3 \rightarrow \alpha$ - Al_2O_3 và sự chuyển dịch của các phần tử cấu tạo trong quá trình này làm tăng cường khả năng phản ứng. Nói cách khác, khả năng phản ứng phụ thuộc rất nhiều vào độ bền tương đối của γ - Al_2O_3, phụ thuộc vào công nghệ sản xuất ra nó.

Nếu quá trình chuyển γ - $Al_2O_3 \rightarrow \alpha$ - Al_2O_3 xảy ra ở nhiệt độ tương đối thấp đủ để tạo β - Al_2O_3 thì khả năng phản ứng cũng tăng. Còn nếu γ - Al_2O_3 nhận được từ sự phân hủy $Al(OH)_3$ thì quá trình chuyển γ - $Al_2O_3 \rightarrow \alpha$ - Al_2O_3 có thể xảy ra ở 600 - 800°C.

Ví dụ 10.2 Xét phản ứng phân hủy:



$$NiCO_3 = NiO + CO_2$$

Người ta nhận thấy hoạt tính của xúc tác NiO càng lớn nếu chênh lệch áp suất khí CO_2 càng lớn.

Theo S.Z. Roginski, nguồn gốc quá bão hòa từ bốn nguyên nhân sau:

1- Bão hòa pha ứng với dạng cấu trúc xác định, phân biệt dạng bền vững và giới hạn bởi sự chuyển đột ngột từ dạng này sang dạng khác của cùng một tác nhân tinh thể (ví dụ, hỗn hợp $BaCO_3$ với TiO_2 đặc trưng bởi bão hòa pha, nếu chúng tồn tại ở dạng giả bền anataz, biến thành rutil khi đốt nóng).

2- Sự quá bão hòa gây nên bởi sai lệch cấu trúc do phát triển tinh thể liên tục, pha rắn kết tinh nhanh chóng từ dung dịch quá bão hòa luôn do sự hoạt hóa các tinh thể hình thành từ môi trường trong điều kiện gần với cân bằng.

3- Sự quá bão hòa gây nên bởi thành phần hóa học không bình thường do sự tăng thế hóa của một cấu tử (ví dụ oxit coban CoO tạo thành khi phân hủy $Co(NO_3)_2$ có lượng oxy dư và kết khối mạnh hơn pha có thành phần cân bằng).

4- Sự quá bão hòa do độ phân tán, tức là năng lượng dư phụ thuộc độ mịn bột.

Để tạo sự quá bão hòa, trong mọi trường hợp, mạng tinh thể pha rắn phải được hình thành trong điều kiện không cân bằng. Khả năng tích tụ quá bão hòa do điều kiện biến đổi khi tổng hợp chất rắn (nhiệt độ, thành phần, môi trường khí, nồng độ dung dịch và cách thức kết tinh, điều kiện gia công nhiệt của nguyên vật liệu...).

Hoạt tính vật liệu và độ bền tương đối của chúng trong nhiều trường hợp phụ thuộc công nghệ sản xuất. Ảnh hưởng của công nghệ

tới hoạt tính của chất rắn có thể xuất hiện không chỉ do mức bão hòa pha mà có thể do "tích tụ" mức quá bão hòa từ sai lệch cấu trúc.

Ví dụ 10.3 Với quá trình kết khối tạo ferit từ hematit Fe_2O_3: hoạt tính của hematit phụ thuộc rất nhiều vào công nghệ sản xuất ra nó, tức là phụ thuộc vào dạng tác nhân pha rắn, những biến đổi topo hóa học khi tạo hematit trong điều kiện sản xuất phụ thuộc dạng nguyên liệu ban đầu.

So sánh hai phương pháp sản xuất hematit Fe_2O_3:

- Nung phân hủy α - FeOOH: mức quá bão hòa cao, tạo hạt hematit dạng cầu.

- Phản ứng oxy hóa từ hai cấu tử dạng bột Fe_3O_4: các tinh thể hematit hình thành trong điều kiện gần với cân bằng có dạng hình kim.

Sau khi gia nhiệt, cả hai dạng đều tạo hematit một pha với cùng tham số mạng: a_o = 0,5422A°, α = 55°20'. Tuy nhiên, hematit hình kim có bề mặt riêng lớn hơn, tan trong axit nhanh hơn, dễ kết khối hơn (do mức hoạt hóa cao hơn).

Hematit Fe_2O_3 với tinh thể hình kim hình thành trong điều kiện cân bằng có phản ứng rất khác nhau dưới ảnh hưởng của những tương tác ngoài như lực cơ học, nhiệt độ. Ứng suất cơ học dễ tạo thành khi tạo hình vật liệu dẫn tới phá hủy tinh thể hoặc tạo lệch mạng. Nếu tinh thể bị phá hủy sẽ làm tăng bề mặt riêng, còn sai sót tăng làm tăng khả năng chuyển chất trong hạt, nghĩa là tăng hoạt tính trong quá trình kết khối, khi xúc tác, hòa tan...

Bảng 10.1 *Các tính chất hóa lý của oxit sắt, tạo thành trong những điều kiện khác nhau*

Hình dạng hạt oxit sắt Fe_3O_4	Mật độ (g/cm³)		Co ở 1200°C (%)	Hoạt tính xúc tác (%)	Thời gian hòa tan (s)	Bề mặt riêng (m²/g)
	Ban đầu	Nung ở 1200°C				
Dạng kim	2,85	5,18	20,4	25,0	104	2,9
Dạng cầu	2,77	4,76	18,9	21,3	152	1,1
Dạng khối	2,75	4,85	17,8	13,3	105	0,7

Các hạt hematit thu được từ quá trình phân hủy dạng cầu khi nung biến đổi theo các phương đều đặn hơn và do đó, sai sót cấu trúc ít hơn dạng kim.

Với các hợp chất khác, hiện tượng tương tự có thể tồn tại, nhưng chỉ trong trường hợp khi dạng pha tinh thể có tính dị hướng rất rõ rệt. Ví dụ khi oxy hóa manhetit, ta thu được oxit sắt dạng khối vuông. Do tinh thể manhetit ban đầu không có tính dị hướng, các hạt oxit sắt tạo thành tương đối hoàn thiện dạng khối vuông, có hoạt tính thấp khi kết khối, xúc tác hay hòa tan trong axit.

10.2 PHƯƠNG PHÁP ĐÁNH GIÁ TRẠNG THÁI HOẠT HÓA CỦA CHẤT RẮN

Không có phương pháp chung đánh giá mức hoạt hóa chất rắn. Thông thường, ta có thể chia các phương pháp thành hai nhóm: vĩ mô và vi mô.

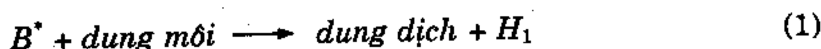
Phương pháp vĩ mô cho ta khả năng đánh giá định tính hoặc định lượng một cách tổng quát năng lượng dư Gibbs.

Phương pháp vi mô cho ta thông tin về nguồn gốc cụ thể phát sinh năng lượng dư, tức là dạng năng lượng phá hủy ô mạng.

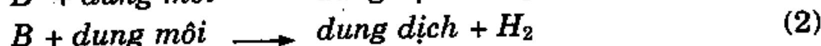
10.2.1 Xác định trạng thái hoạt hóa theo nhiệt hòa tan

1- Nhiệt hòa tan trong dung dịch

Gọi dạng bền là B, dạng hoạt hóa là B^*, để so sánh mức hoạt hóa của B và B^*, ta chọn dung môi thích hợp để có thể xác định nhiệt hòa tan. Viết sơ đồ quá trình hòa tan như sau:



$$B^* + \textit{dung môi} \longrightarrow \textit{dung dịch} + H_1 \qquad (1)$$



$$B + \textit{dung môi} \longrightarrow \textit{dung dịch} + H_2 \qquad (2)$$

Trừ hai vế phương trình (1) – (2), ta có:



$$B^* \longrightarrow B + \Delta H_{du}$$

$$\Delta H_{du} = H_1 - H_2$$

Giá trị ΔH_{du} phụ thuộc bản chất vật liệu hoạt hóa, biến đổi trong khoảng 0 - 40*kJ/mol*. Khi gia công cơ học, giá trị ΔH_{du} của một số oxit như sau:

Tên oxit	CaO	NiO	Fe_2O_3	Fe_3O_4
ΔH_{du} (*kJ/mol*)	1,88	2,72	9,2	17,5

Đo đồng thời các giá trị $\Delta H_{dư}$ của các oxit, trạng thái hoạt hóa của nó có được nhờ công nghệ xử lý hóa học hoặc nhiệt. Để nghiên cứu ảnh hưởng của chế độ nhiệt tới hoạt tính của ZnO, người ta phân hủy $Zn(OH)_2$ ở những nhiệt độ khác nhau: 400 (A), 600 (B) và 1100°C (C); đo nhiệt hòa tan của các oxit này trong dung dịch axit H_2SO_4 2N, kết quả là 97,2; 94,7 và 91,5*kJ/mol* tương ứng với A, B và C. Nếu mẫu C nung ở 1100°C được coi như ở trạng thái cân bằng, enthalpy dư của những mẫu A và B sẽ là 5,7 và 3,2*kJ/mol*.

2- Nhiệt hòa tan trong hỗn hợp nóng chảy

Nhiệt hòa tan trong hỗn hợp nóng chảy liên quan tới kỹ thuật phản ứng nhiệt độ cao, khó xác định thực nghiệm, mặc dù là đối tượng luôn cần xác định trong công nghệ vật liệu.

Ví dụ 10.4 Điều chế oxit sắt khi phân hủy nhiệt dư oxy các chất khác nhau:


1- $Fe(OH)_3$


2- $NH_4.Fe(SO_4)_2.12H_2O$


3- $[(NH_4)_2SO_4.FeSO_4].6H_2O$

Sản phẩm đều có cấu trúc hematit, không có Fe^{2+} (độ chính xác 0,1%).

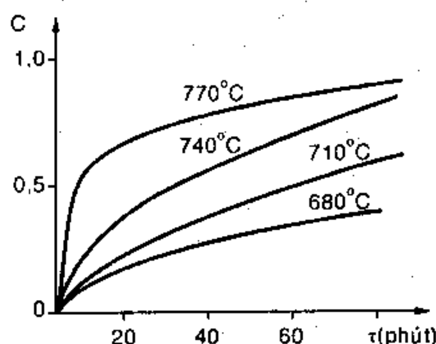
Bảng 10.2 *Sự khác nhau enthalpy dư, khả năng xúc tác và mức kết khối của Fe_2O_3 với công nghệ xử lý hóa học hoặc gia nhiệt khác nhau*

Nguyên liệu ban đầu	Điều kiện gia nhiệt	ΔH_{ht} (kJ/mol	$\Delta H_{dư}$ (kJ/mol)	Bề mặt riêng, (m^2/g)	Biến đổi trong phản ứng chuẩn (%)	Mật độ kết khối (g/cm^3), 2h		
						1200°C	1250°C	1350°C
$Fe(OH)_3$	700°C, 5h	57,57 ± 0,29	21,8	8,44	35,2	4,66	4,80	5,01
$Fe(OH)_3$	1100°C, 3h	79,45 ± 0,21	0	0,08	9,5	3,82	3,84	4,01
$NH_4.Fe(SO_4)_2.12H_2O$	700°C, 3h	66,15 ± 0,25	13,4	6,06	20,6	4,52	4,72	4,75
$NH_4.Fe(SO_4)_2.12H_2O$	1100°C, 3h	75,31 ± 0,25	4,2	0,18	12,1	4,00	4,21	4,47
$FeSO_4(NH_4)_2SO_4$	850°C, 10h	75,65 ± 0,25	3,8	0,70	10,3	4,27	4,57	4,70

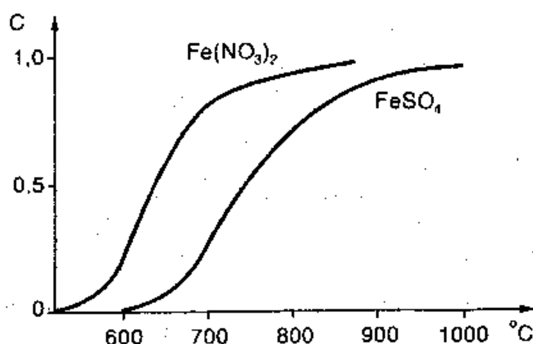
Để đánh giá mức hoạt hóa, người ta đo nhiệt hòa tan trong hỗn hợp nóng chảy $2PbO.B_2O_3$ ở 690°C. Nếu chọn Fe_2O_3 khi phân hủy $Fe(OH)_3$ ở 1100°C trong $3h$ làm mẫu ban đầu, thì năng lượng dư của Fe_2O_3 từ các kỹ thuật khác sẽ được so sánh với mẫu chuẩn này ($\Delta H_{dư}$, $\Delta S_{dư}$ và $\Delta G_{dư} = \Delta H_{dư} - T.\Delta S_{dư}$). Một số tính chất của sản phẩm được trình bày trong bảng 10.2.

10.2.2 Phương pháp đo độ dẫn điện và sức nhiệt điện động

Các pha ở trạng thái hoạt hóa có nhiều sai sót trong cấu trúc. So với trạng thái bình thường sẽ dư electron hoặc lỗ trống dẫn tới sự chênh lệch độ dẫn điện hoặc sức nhiệt điện động. Xác định được sự chênh lệch độ dẫn điện và sức nhiệt động có thể cho ta những thông tin cần thiết về trạng thái hoạt hóa. Phương pháp chỉ dùng với vật liệu có sức nhiệt điện động đủ lớn.



***Hình 10.2** Đường cong nung đẳng nhiệt (580°C) hematit phân hủy từ $Fe(NO_3)_2$ ở các nhiệt độ khác nhau*



***Hình 10.3** Đường cong nung đa nhiệt các mẫu hematit nung từ $Fe(NO_3)_2$ và $FeSO_4$*

Trên hình 10.1 và hình 10.2 là các đường cong đẳng nhiệt $x = f(\tau)$ và đa nhiệt $x = f(T)$ của hematit điều chế từ những nguyên liệu khác nhau, với:

$$x = \frac{\alpha_o - \alpha_i}{\alpha_o - \alpha_k}$$

α_o - sức nhiệt điện động ở trạng thái đầu

α_i - sức nhiệt điện động ở thời điểm τ_i

α_k - sức nhiệt điện động mẫu nung ở 1050°C trong $2h$.

Đồ thị là những đường cong khác nhau. Đây được coi như độ bền tương đối của các sai sót không cân bằng và phương pháp sản xuất chúng rất nhạy với thành phần hóa. Trên hình 10.2 ta thấy các sai sót không cân bằng (xác định bằng độ dẫn điện và sức nhiệt điện động) rất khác nhau với hematit từ nitrat (mức cao nhất ở 800 - 900°C) hoặc từ sunfat (mức cao nhất ở 900 - 1000°C).

10.2.3 Đánh giá bằng khả năng xúc tác

Tác dụng xúc tác của chất rắn thường liên quan với sai sót bề mặt, sai sót nguyên tử, electron, lỗ trống, mức phát triển, lệch mạng, liên kết hóa học dư... Phân tử của các tác nhân có xu hướng muốn giữ nguyên liên kết hóa học tự do và giữ chất xúc tác trên bề mặt. Do tương tác này, một số liên kết bên trong phân tử chất hấp phụ bị yếu đi, tới mức các phân tử hoặc bị phá hủy, hoặc biến đổi thành các gốc có khả năng tương tác tốt hơn. Hoạt hóa xúc tác của các tinh thể càng cao, khả năng hấp phụ bề mặt của các tác nhân trên bề mặt càng mạnh, các sản phẩm bị giữ trên bề mặt càng ít.

Ái lực hóa học làm biến đổi các tính chất điện và mức hoạt hóa xúc tác của tinh thể là cơ sở của thuyết xúc tác. Theo đó, phân tử của các tác nhân hấp phụ trên bề mặt chất xúc tác (tinh thể) giữ nguyên các electron và các lỗ trống, do đó, liên kết của chúng với bề mặt trở nên bền hơn. Nhưng cũng chính các electron và lỗ trống phá hủy liên kết bên trong các phân tử chất hấp phụ, phá hủy hoặc biến đổi chúng thành các gốc hoạt hóa. Vai trò hàng đầu của thuyết điện tử xúc tác là mức Fecmi, tức là thế nhiệt điện động electron trên bề mặt xúc tác. Các phản ứng xúc tác liên quan tới sự chuyển dịch electron (phần lớn các xúc tác oxit theo cơ chế này) thường được chia thành hai phần: cho và nhận (*donor* và *acceptor*). Nhóm

cho electron sẽ được tăng tốc bởi lỗ trống, tốc độ càng nhanh khi ở dưới mức Fecmi, còn nhóm thứ hai sẽ được tăng tốc bởi các electron. Ảnh hưởng của các sai sót tới tính chất các xúc tác tinh thể thể hiện bằng hai cách:

- Do biến đổi trạng thái electron hệ (mức Fecmi dương) rất nhạy với bản chất và nồng độ của dạng sai sót (hiệu ứng chung).
- Do các sai sót đóng vai trò tâm hoạt hóa (hiệu ứng khu vực) trực tiếp tham gia tác dụng xúc tác và hấp phụ.

Các hiệu ứng này có thể tác dụng ngược nhau, tùy thuộc dạng biến đổi nào đóng vai trò chính chứ không phải mức Fecmi dương xác định hoạt tính xúc tác. Về nguyên tắc, có thể xuất hiện trạng thái mà mức Fecmi sẽ không liên quan gì tới hoạt tính xúc tác. Hematit khi tương tác với một lượng rất nhỏ các cấu tử, ảnh hưởng tới hoạt hóa xúc tác các oxit kim loại như MgO, CdO, ZnO, Al_2O_3, In_2O_3, Cr_2O_3, NiO, MnO, La_2O_3.

Các lệch mạng ảnh hưởng tới cấu trúc và do đó ảnh hưởng tới mức hoạt hóa cũng là vấn đề được quan tâm. Tương tác giữa các đường lệch mạng với các electron trên bề mặt dẫn tới việc định vị chúng tại các vị trí bắt đầu lệch mạng trên bề mặt. Nơi có lệch mạng là nơi có hóa trị tự do của ô mạng, vì vậy những vị trí bắt đầu lệch mạng trên bề mặt là tâm hoạt hóa xúc tác. Gần tâm lệch mạng có thể tạo những vùng điện tích dư (các sai sót từ cấu trúc sít chặt). Trên biên của các sai sót kiểu sít chặt, các ion của tinh thể có thể ở dạng tập hợp các lỗ trống khác dấu, được thế bởi các ion tương ứng của mạng, các nguyên tử với hóa trị tự do chưa bão hòa cũng làm tăng số tâm hoạt hóa bề mặt và lớp xúc tác trên bề mặt. Khả năng xúc tác của chất rắn phản ánh mức sai sót cấu trúc của chúng, tuy nhiên bản chất sai sót dạng nào tạo nên hoạt tính xúc tác nói chung không thể hiện rõ.

Để đo hoạt tính xúc tác chất rắn như mức sai sót cấu trúc của chúng thường dùng các mô hình phản ứng hóa học, có thể ở pha lỏng, pha khí hoặc pha rắn. Để đánh giá hoạt tính của các xúc tác của oxit kim loại người ta thường chọn phản ứng oxy hóa oxit cacbon bởi oxy, phân hủy nhiệt N_2O, phân hủy nhiệt các metyl, etyl

và các đồng phân của rượu, phân tách giai đoạn cuối quá trình hydrạt hóa. Khả năng đặc trưng được định lượng bằng mức biến đổi trong phản ứng mẫu, khi đo trên cùng một đơn vị bề mặt.

Tham số đưa ra cần đủ nhạy với phương pháp tạo pha rắn và các sai sót của chúng. Trên thực tế, phương pháp này có những khó khăn vì rất khó xác định được bản chất cơ chế xúc tác, các phản ứng dùng làm mô hình so sánh chuẩn không nhiều.

10.2.4 Phương pháp nhiễu xạ Rơnghen

Phương pháp nhiễu xạ Rơnghen được coi là hiệu quả nhất đánh giá trạng thái hoạt hóa pha, khi xác định sai sót điểm, cũng như sai sót đường. Sự tạo sai sót dạng lỗ trống hay các nguyên tử lẫn gây nên sự xáo trộn các ion ở vị trí cân bằng. Đo phổ Rơnghen của các tinh thể có những sai sót để xác định dạng sai sót.

Trong tinh thể, có thể tồn tại sai sót sít đặc biến dạng, đường, lệch mạng tế vi có độ phân tán cao ($< 10^{-5}m$) làm xuất hiện sự dãn kích thước cực đại đường nhiễu xạ. Phân tích hiện tượng này có thể xác định được kiểu sai sót tế vi. Các phương pháp thường dùng: phân tích ước lượng, phương pháp mômen, phương pháp phân tích hàm điều hòa phổ Rơnghen. Phương pháp phân tích hàm điều hòa được coi là phổ biến nhất vì sai số nhỏ so với những phương pháp khác. Với phương pháp này, phổ Rơnghen được xét như mặt cắt ô mạng nghịch, so với tinh thể đó là trường Furie. Phân bố cường độ biến đổi chuỗi Furie ở các nút mạng nghịch cho ta khái niệm về sự thay đổi cấu trúc ô mạng do sự biến đổi tại các nút mạng này.

Khi dùng phương pháp phân tích điều hòa đường phổ Rơnghen dùng để nghiên cứu vi cấu trúc bột ferit $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$, người ta đã thấy ứng suất trên giới hạn các khối, nồng độ sai sót đường, độ lớn lệch mạng rất nhạy với điều kiện điều chế và nung luyện ferit.

10.2.5 Phương pháp xác định nhiệt dung thực

Xác lập và so sánh các đường cong $C_p = f(T)$ của chất rắn ở trạng thái bình thường và trạng thái hoạt hóa là nội dung của phương pháp này. Phương pháp đặc biệt hiệu quả khi sự chuyển từ trạng thái hoạt hóa sang trạng thái bình thường xảy ra trong nhiều

giai đoạn trong quá trình nung. Các dạng sai sót tương ứng với giá trị C_p khác nhau xuất phát từ bản chất pha nghiên cứu.

10.2.6 Phương pháp xạ khí đánh dấu bề mặt

Phương pháp do Jech C.J. đề nghị, nhằm đánh giá trạng thái bề mặt các tác nhân dạng bột. Mẫu cần nghiên cứu được đưa vào khí hiếm có tính phóng xạ, sau đó ion hóa chúng bằng các xung trong trường tần số cao. Nhờ vậy, các ion thấm sâu vào mẫu khoảng một vài *nm* và sau đó thoát ra với tốc độ phụ thuộc trạng thái bề mặt mẫu, vào nhiệt độ theo quy luật hàm số mũ. Quá trình có thể mô tả bằng phương trình:

$$\frac{E_{hh}}{RT_{\max}} = \ln\frac{\nu.T_{\max}}{a} - 3,64$$

ν - tần số dao động nguyên tử trong ô mạng tinh thể (khoảng 10^{13}/s)

a - tốc độ nâng nhiệt độ tuyến tính

T_{max} - nhiệt độ tách khí cao nhất (K).

Phương pháp đánh dấu bề mặt đặc biệt thuận lợi khi đánh giá giai đoạn đầu của topo hóa học với sự có mặt các pha hoạt tính.

10.3 CÁC PHƯƠNG PHÁP HOẠT HÓA TÁC NHÂN RẮN

Thông thường, để tổng hợp hợp chất từ pha rắn theo công nghệ ceramic, ta nghiền mịn các tác nhân, trộn đều theo tỷ lệ cần thiết, tạo hình rồi nung ở nhiệt độ cao. Về mặt hóa học, do các tác nhân có hoạt tính thấp, cần nâng nhiệt độ để phản ứng có thể xảy ra. Nhiệt độ cao có thể dẫn tới một số quá trình không cần thiết và luôn là khó khăn về kỹ thuật phản ứng.

Nhiệt độ phản ứng có thể giảm, nếu các tác nhân tham gia phản ứng pha rắn có hoạt tính cao. Một loạt các kỹ thuật tăng hoạt tính tác nhân như nhiệt phân, sol - gel, thủy nhiệt, dùng phụ gia... đang được ứng dụng. Ta sẽ xét một số phương pháp dưới đây.

10.3.1 Biến đổi công nghệ nhằm hoạt hóa tác nhân pha rắn

Khả năng phản ứng pha rắn phụ thuộc rất nhiều vào phương pháp điều chế nguyên liệu ban đầu, chế độ gia công nhiệt, lượng phụ gia hoặc tác dụng bức xạ hoặc cơ học. Sự tăng mức hoạt hóa các tác nhân liên quan chặt chẽ với sự tăng độ sai sót cấu trúc (bản chất và nồng độ sai sót).

Một phương pháp hoạt hóa tác nhân pha rắn là thay đổi công nghệ tạo nguyên liệu ban đầu. Khi sản xuất các oxit, người ta thường phân hủy nhiệt các muối như sunfat, cacbonat, nitrat, oxalat, acetat... Công nghệ tạo muối ảnh hưởng tới mức hoạt hóa do ảnh hưởng tới cấu trúc sản phẩm rắn thu được.

Khi tạo vật liệu oxit nhiều cấu tử với những tính chất rất nhạy với độ đồng nhất hóa học, nguyên liệu ban đầu không dùng những muối đơn lẻ mà nên hòa tan chất rắn trong dung dịch. Các dung dịch này có thể điều chế khi kết tinh chúng đồng thời từ dung dịch nước trong điều kiện cân bằng.

Có thể dùng những chất như sau:


1- $M^{+}A(RO_4)_2.6H_2O$

với M^{+} - Mg, Mn, Ni, Co, Fe, Zn, Cd

A - kim loại kiềm hoặc NH_4^{+}

R - S, Se, Te, Cr.


2- $AM^{3+}(SO_4)_2.12H_2O$

với A - kim loại kiềm hoặc NH_4^{+}

M^{3+} - Fe, Cr, Co.


3- $A_3[M^{3+}(C_2O_4)_3].nH_2O$

với A - kim loại kiềm hoặc H^{+} hoặc NH_4^{+}

M^{3+} - Al, Cr, Fe, Ti, V.

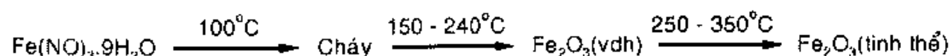
Trong những trường hợp khác, dùng các muối đơn hoặc hỗn hợp của chúng với những oxit từ các hydroxyt kết tủa hoặc từ các muối tác dụng với hơi nước. Cũng có thể dùng phương pháp điện hóa điều chế các oxit hoặc hỗn hợp oxit có độ đồng nhất cao dựa vào hiện tượng hòa tan kim loại dùng làm anot.

Để tạo bột kim loại với hoạt tính cao, thường dùng kỹ thuật phân hủy các muối trong chân không hoặc trong các khí không có oxy, dùng kiềm tách kim loại trong hợp kim. (Ví dụ: gia công hỗn hợp nóng chảy Ni - Al bằng kiềm nhằm hòa tan Al, sẽ thu được hạt Ni với kích thước hạt tới 5*nm*, loại vật liệu nano- rất hoạt hóa trong quá trình xúc tác). Để tạo màng kim loại mỏng, dùng các phương pháp bay hơi kim loại hoặc hợp kim trong chân không rồi nhanh chóng làm kết tụ hơi phân tử hoặc nguyên tử.

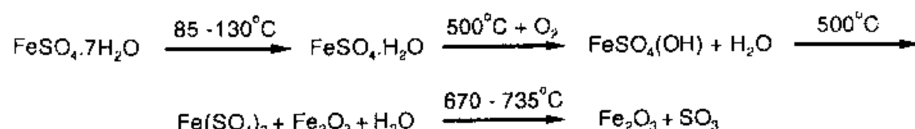
Mức hoạt tính của các tác nhân cũng được tạo thành nhờ phản ứng oxy hóa khử. Ví dụ: khả năng phản ứng của CoO có thể tăng đáng kể bằng cách khử trong hydro hoặc CO thành kim loại Co, sau đó oxy hóa bằng oxy. Nếu cả hai quá trình được thực hiện ở nhiệt độ tương đối cao, khoảng 500°C, thì sự không hoàn thiện cấu trúc được giữ nguyên cả trong giai đoạn khử cũng như trong giai đoạn oxy hóa sẽ làm tăng mạnh hoạt tính của sản phẩm cuối cùng.

Ví dụ 10.5 Khảo sát quá trình điều chế oxit sắt bằng những phương pháp khác nhau (vđh: vô định hình):

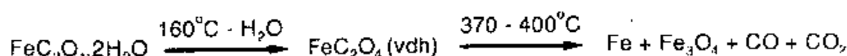
1- Phân hủy từ nitrat



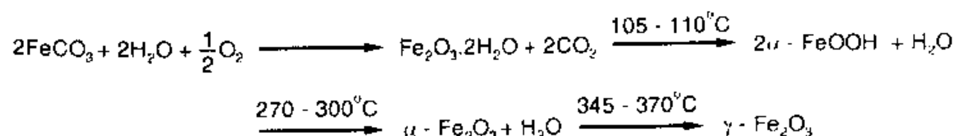
2- Phân hủy từ sunfat sắt



3- Phân hủy oxalat sắt



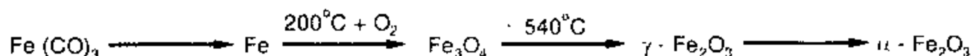
4- Tổng hợp cacbonat sắt trong dung dịch nước rồi phân hủy



5- Oxy hóa bột sắt kim loại



6- Phân hủy từ cacbonat sắt



Bột oxit sắt Fe_2O_3 nhận được từ các phương pháp điều chế khác nhau sẽ không giống nhau về thành phần hóa (lượng tạp chất) và thành phần pha, đặc biệt, rất khác nhau về hình dạng và kích thước hạt. Các hạt Fe_2O_3 điều chế từ nitrat có kích thước nhỏ (khoảng 0,05μm) và độ đồng nhất tốt nhất. Các hạt Fe_2O_3 từ cacbonat và penta cacbonat có cỡ hạt 0,05 - 0,1μm, nhưng hạt kém đồng đều về kích thước, dễ kết tụ. Hạt thô nhất là các oxit sắt từ oxalat sắt: khoảng 0,1 - 1μm và ở dạng kết tụ. Khi đốt nóng tiếp tới 600°C, hệ hạt rời có xu hướng kết khối. Tới 850°C, các hạt phát triển tới cỡ khoảng 1μm, tương tự cỡ hạt khi phân hủy từ sunfat sắt. Các mô hình dùng để đánh giá hoạt tính của oxit sắt có thể phân thành 3 nhóm:

1- Các quá trình xảy ra không có sự biến đổi cấu trúc oxit sắt, chỉ như sự "đọng" lại của các tác nhân (xúc tác và hấp phụ).

2- Các quá trình kèm theo sự phá hủy hoàn toàn cấu trúc oxit sắt (hòa tan vào axit, ferit hóa).

3- Các quá trình không phá hủy cấu trúc nhưng làm biến đổi mạnh tổ chức hoặc trật tự so với trạng thái ban đầu (kết khối).

Khả năng kết khối oxit sắt thể hiện qua diện tích bề mặt riêng lớn, tạo khối có mật độ cao. Các sai sót kiểu lệch mạng và giới hạn hạt đóng vai trò quan trọng trong quá trình kết khối.

10.3.2 Hoạt hóa nhờ phản ứng phân hủy các muối sunfat, cacbonat hoặc dehydrat (khử nước liên kết hóa học)

Các phản ứng phân hủy tạo sản phẩm khí có dạng:



$$R_1 \xrightarrow{T^o} R_2 + K$$

R - chất rắn; *K* - chất khí.

Chất rắn R_2 tạo thành từ phản ứng có hoạt tính rất cao, dễ tham gia phản ứng khác theo mục tiêu cần thiết.

Ví dụ 10.6 Trong công nghệ sản xuất vật liệu chịu lửa (VLCL) dinas, người ta dùng $Ca(OH)_2$ làm chất khoáng hóa cho quá trình chuyển hóa quắc ⇸ tridimit. Tác dụng khoáng hóa của $Ca(OH)_2$ được giải thích như sau: giai đoạn đầu, $Ca(OH)_2$ có tác dụng kết dính, liên kết hạt quắc nhờ phản ứng với CO_2 trong không khí:



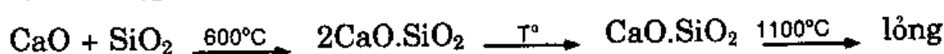
$$Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3$$

Khi nung sản phẩm đã liên kết (ở dạng $CaCO_3$), $CaCO_3$ phân hủy:



$$CaCO_3 \xrightarrow{600^\circ C} CaO + CO_2$$

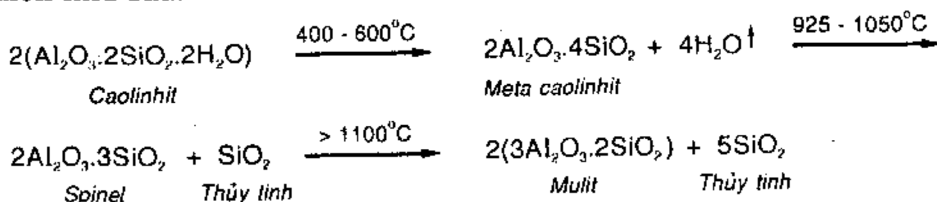
CaO mới tạo thành có hoạt tính rất cao, dễ phản ứng với SiO_2 tạo các hợp chất dễ chảy:



$$CaO + SiO_2 \xrightarrow{600^\circ C} 2CaO.SiO_2 \xrightarrow{T^\circ} CaO.SiO_2 \xrightarrow{1100^\circ C} \text{lỏng}$$

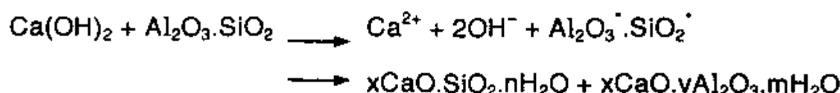
Nhờ sự tạo pha lỏng sớm (1100°C), quá trình chuyển hóa quắc thành cristobalit, tridimit (là những khoáng cần thiết trong VLCL dinas) bắt đầu hình thành ở nhiệt độ tương đối thấp.

Ví dụ 10.7 Trường hợp phân hủy caolinhit tạo mulit cũng là trường hợp đáng quan tâm. Dãy biến đổi vì nhiệt của caolinhit thường biểu diễn như sau:



Sự tồn tại của nhóm khoáng meta caolinhit hoặc spinel khi nung caolinhit trong khoảng nhiệt độ 400 - 600°C hoặc > 900°C tương ứng còn được giải thích bằng những quan điểm khác: tạo các đơn oxit hoạt tính $Al_2O_3^*$ và SiO_2^*, hoặc silimanhit $Al_2O_3.SiO_2$ (xem phần 10.1.4). Sản phẩm phân hủy nước liên kết hóa học của caolinhit là những chất không bền nhiệt động và có hoạt tính cao (caolinhit và sản phẩm mulit tạo thành ở nhiệt độ cao hoạt tính thấp do tạo hợp chất bền và đất bị kết khối). Nhờ vậy, trong môi

trường điện ly mạnh, các oxit hoạt tính có khả năng phản ứng tạo các khoáng có tính thủy lực:



$$Ca(OH)_2 + Al_2O_3.SiO_2 \longrightarrow Ca^{2+} + 2OH^- + Al_2O_3^{\bullet}.SiO_2^{\bullet}$$
$$\longrightarrow xCaO.SiO_2.nH_2O + xCaO.yAl_2O_3.mH_2O$$

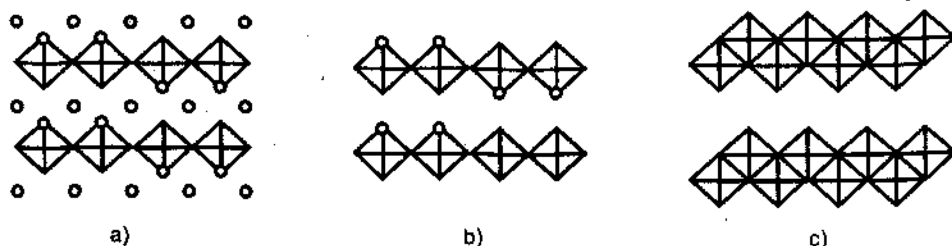
Các khoáng hydrosilicat canxi $xCaO.ySiO_2.nH_2O$ và hydrosilicat alumin $xCaO.yAl_2O_3.mH_2O$ có tính thủy lực (các hệ số x, y, n mang tính tượng trưng, không phản ánh đúng tỷ lượng các cấu tử).

10.3.3 Phản ứng kiểu topo

Nhiều sản phẩm phân hủy vì nhiệt được xác định bởi các yếu tố topo. Topo hóa học là các phản ứng trong đó cấu trúc là yếu tố quyết định hoạt tính các tác nhân phản ứng (còn gọi là phản ứng cục bộ).

Các phản ứng kiểu topo đặc biệt cần chú ý khi phản ứng xảy ra trong chất rắn không có sự tạo pha mới. Ngoại trừ sự thay đổi kích thước, sự sắp xếp lại các nguyên tử trong tác nhân phản ứng không có biến đổi lớn trong phản ứng kiểu topo. Các tác nhân ban đầu cũng như các sản phẩm phản ứng đều có tính dị hướng, một tính chất quan trọng của chất rắn tinh thể. Các phản ứng topo điển hình là phản ứng dehydrat hóa $WO_3.H_2O$ (hoặc $MoO_3.H_2O$) thành oxit WO_3 (hoặc MoO_3). Nhờ sự chuyển dạng kiểu topo, hệ $WO_3/MoO_3/H_2O$ rất dễ tạo các oxit mới. Ngoài ra, những phản ứng sau được ghi nhận là dạng topo: phân hủy $VOPO_4.2H_2O$, $HMoO_2PO_4.H_2O$, γ-FeOOH (tạo γ-Fe_2O_3), β-$Ni(OH)_2$ (tạo NiO), oxy hóa $Ni(OH)_2$ thành NiOOH, khử NiO thành Ni...

Phản ứng khử nước kiểu topo- của $MoO_3.2H_2O$



***Hình 10.4** Phản ứng khử nước cấu trúc của $MoO_3.2H_2O$*

Hình 10.4 mô tả phản ứng khử nước cấu trúc của $MoO_3.2H_2O$. Đây được coi là phản ứng kiểu topo điển hình. Các bước biến đổi như sau:

a- Hai phân tử nước trong liên kết có vị trí khác nhau. Một nối trực tiếp với Mo tạo bát diện MoO_6 liên kết đỉnh, phân tử nước thứ hai nằm giữa các lớp, nối nhau bởi các oxy cầu.

b- Bước đầu tiên là phân hủy lớp nước thứ nhất tạo cấu trúc giả bền.

c- Khi mất phân tử nước thứ hai, pha giả bền tạo cấu trúc lớp.

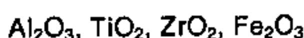
10.3.4 Phương pháp sol - gel

Một trong những phương pháp hoạt hóa chất rắn hiệu quả là phương pháp sol - gel. Về bản chất, tác nhân cũng được hoạt hóa khi phân hủy vì nhiệt. Tuy nhiên, theo phương pháp này, các quá trình hóa lý xảy ra theo nhiều giai đoạn phức tạp: thủy nhiệt, polyme hóa, tạo cấu trúc gel, khử nước tạo bột khô có độ đồng nhất cao và kết khối. Trong quá trình"sol - gel", do sự tạo cấu trúc gel độ nhớt hệ tăng đột ngột trong quá trình biến đổi.

Trong kỹ thuật sol - gel, nguyên liệu ban đầu có thể là dung dịch các chất vô cơ hoặc hữu cơ phản ứng tạo các rezinat kim loại hoặc hợp chất cơ - kim (hữu cơ - kim loại). Các chất này phân hủy ở nhiệt độ tương đối thấp, tạo bột oxit kim loại có độ tinh khiết cao, rất mịn và rất đồng đều (*sol*). Nhờ vậy, hoạt tính bột kim loại từ phương pháp sol - gel rất cao, phản ứng pha rắn có thể xảy ra ở nhiệt độ thấp hơn rất nhiều so với các phương pháp thông thường.

Khi trộn phối liệu sol SiO_2 với dung dịch nước $Zn(NO_3)_2$ và $Co(NO_3)_2$ (33%mol CoO) sẽ tạo gel. Sau đó, nung ở nhiệt độ tương đối thấp (khoảng 500 - 1200°C) sẽ tạo màu xanh coban hệ CoO - ZnO - SiO_2 chất lượng rất cao. Màu xanh coban kích thước hạt tinh thể cỡ 10 - 15*nm* cũng có thể tổng hợp từ sol của $Co(NO_3)_2.6H_2O$ và $Al(NO_3).9H_2O$ trong ethylen glycol và alhydrid axit xytric khi nung ở nhiệt độ 700 - 1000°C.

- Các vật liệu kết khối từ oxit tinh khiết như:


Al_2O_3, TiO_2, ZrO_2, Fe_2O_3

- Các màu trong công nghệ gốm sứ, các vật liệu hệ:



SiO_2-B_2O_3, SiO_2-TiO_2, SiO_2-ZrO_2, SiO_2-Al_2O_3, $PbTiO_3$, $PbTi_{1-x}Zr_xO_3$

- Các chất siêu dẫn như:



$YBa_2Cu_3O_7$, $YBa_2Cu_4O_7$, $Bi_2CaSr_2Cu_2O_8$, $PbSr_2Ca_{1-x}Y_xCu_3O_8$

đều có thể thu được theo kỹ thuật sol - gel.

10.3.5 Hoạt hóa bằng phụ gia

Tính chất của các tác nhân trong phản ứng pha rắn rất nhạy nhạy với sự có mặt của một số phụ gia vi lượng. Những phụ gia này (hợp kim hóa hoặc biến tính hóa) có thể có tác dụng hoạt hóa các tác nhân khi tham gia phản ứng pha rắn. Hiệu quả của phụ gia phụ thuộc bản chất, nồng độ, đặc tính phân bố của nó trong vật liệu nền, cũng như đặc trưng quá trình mà nó cần hoạt hóa. Việc sử dụng phụ gia hoạt hóa rất khó xác định về mặt lý thuyết, cho tới nay vẫn xác định chủ yếu bằng thực nghiệm trong mỗi trường hợp cụ thể. Khi dùng phụ gia nồng độ sai sót cấu trúc của hệ tăng, nhờ đó tăng tốc độ phản ứng pha rắn. Hình ảnh dễ thấy là tất cả các hệ đa cấu tử đều có nhiệt độ đường pha lỏng giảm. Để đơn giản vấn đề, chúng ta không xét nhóm phụ gia tạo pha lỏng ở đây, mà chỉ xét trường hợp phụ gia không tạo pha lỏng.

Thực nghiệm xác nhận vai trò của chất hoạt hóa cũng không đơn giản. Khó khăn trước hết là tạo hỗn hợp đồng nhất giữa phụ gia và pha nền. Khi nghiên cứu ảnh hưởng các phụ gia (thử bằng tất cả các nguyên tố trong bảng tuần hoàn) tới phản ứng MgO và Fe_2O_3, phụ gia được đưa vào bằng hai cách:

- Trộn phụ gia vào một trong hai tác nhân
- Trộn chung phụ gia vào hỗn hợp.

Người ta thấy rằng: không phụ thuộc vào bản chất phụ gia, trường hợp đầu phản ứng tạo spinel chậm lại, còn trong trường hợp thứ hai, vận tốc phản ứng tăng lên đáng kể (trừ trường hợp Y_2O, CaO, ThO_2). Tốc độ tương tác giảm ngay cả trong trường hợp, khi để thực hiện phản ứng thay cho hematit tinh khiết, dùng hematit đã phản ứng trước một phần với MgO.

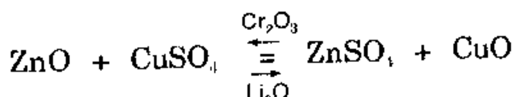
Do ảnh hưởng của phụ gia, sản phẩm biến đổi topo hóa học của chúng không chỉ giới hạn hướng tác dụng khi tạo mạng. Sản

phẩm pha rắn thu được vẫn có thể giữ được hoạt tính cao của tác nhân ban đầu. Khi phân hủy $Mg(OH)_2$, sản phẩm MgO giữ nguyên trong mạng nhóm hydroxyt (từ 0,1 tới 0,01%) ngay cả khi nung ở nhiệt độ 2200°C, gia công ở môi trường chân không cao hoặc bắn phá bằng chùm tia ion với mục đích giảm hiệu ứng bề mặt. Hơn nữa, đơn tinh thể MgO biến đổi từ các vật liệu này có lỗ xốp rất nhỏ, diện tích bề mặt lớn ($250m^2/g$) được lấp đầy bởi hydro ở áp suất 4.10^7Pa. Hydro xuất hiện khi tương tác hydroxyt với lỗ trống trong cấu trúc.

Tương tự như vậy, khi sunfat nhôm phân hủy, sản phẩm ban đầu là γ-Al_2O_3 có cấu trúc spinel với nồng độ sai sót lỗ trống cation cao khi có mặt lưu huỳnh. Sự tồn tại của lưu huỳnh trong cấu trúc gây khó khăn cho những biến đổi tiếp sau, do các biến đổi liên quan tới biến đổi trật tự lớp anion khi chuyển từ cấu trúc lập phương sang cấu trúc lục giác. Trong trường hợp này γ-Al_2O_3 sản xuất từ sunfat rất bền. Biến đổi pha γ-$Al_2O_3 \rightarrow \alpha$-$Al_2O_3$ ở nhiệt độ lớn hơn 1000°C chủ yếu là tách lưu huỳnh và biến đổi chỉ rõ ràng ở nhiệt độ 1200°C. Vì vậy, Al_2O_3 sản xuất từ sunfat, giữ nguyên trạng thái hoạt hóa ở nhiệt độ cao, và khi có mặt tạp chất nhanh chóng biến đổi, tái kết tinh, kết khối tạo khối ceramic trong suốt.

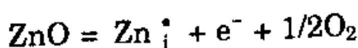
Nếu pha rắn tạp chất hoàn toàn hòa tan trong pha tinh thể nền, thì ảnh hưởng của nó sẽ do việc tạo các sai sót ở mức nguyên tử và electron.

Ví dụ 10.8 Thực nghiệm chứng tỏ rằng tốc độ phản ứng $ZnO + CuSO_4 = ZnSO_4 + CuO$ tăng khi hoạt hóa ZnO bằng Li_2O, còn nếu dùng Cr_2O_3 có tác dụng ngược:



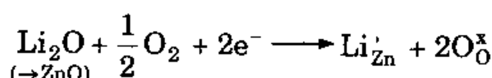
$$ZnO + CuSO_4 \underset{Li_2O}{\overset{Cr_2O_3}{\rightleftarrows}} ZnSO_4 + CuO$$

Giải thích điều này như sau: ở trạng thái nguyên chất, sai sót chính của ZnO là tạo các ion lẫn:



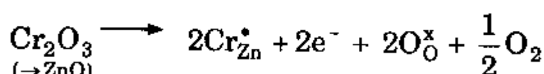
$$ZnO = Zn_i^{\bullet} + e^- + 1/2O_2$$

Khi thêm Li_2O vào, cân bằng dịch chuyển sang phải:



$$\underset{(\to ZnO)}{Li_2O} + \frac{1}{2}O_2 + 2e^- \longrightarrow Li'_{Zn} + 2O_O^x$$

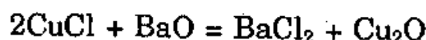
Còn khi thêm Cr_2O_3 sẽ xảy ra quá trình:



$$\underset{(\to ZnO)}{Cr_2O_3} \longrightarrow 2Cr^{\bullet}_{Zn} + 2e^- + 2O_O^x + \frac{1}{2}O_2$$

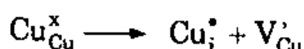
Nồng độ electron tự do cao làm chuyển dịch cân bằng sang trái. Do đó, nồng độ $Zn_i^{\bullet}$ giảm làm giảm tốc độ phản ứng giữa kẽm và sunfat đồng.

Ví dụ 10.9 Xét phản ứng:



$$2CuCl + BaO = BaCl_2 + Cu_2O$$

Ta biết, với CuCl có đặc trưng mất trật tự như sau:



$$Cu_{Cu}^x \longrightarrow Cu_i^{\bullet} + V'_{Cu}$$

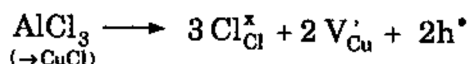
Các ion có thể dịch chuyển trong mạng theo cơ chế lỗ trống và theo cơ chế xen lẫn giữa nút mạng. Cơ chế chủ yếu là cơ chế chuyển giữa nút mạng, bởi vì khi tăng áp suất clo:



$$Cl_2 \longrightarrow 2Cl_{Cl}^x + 2V'_{Cu} + 2h^{\bullet}$$

Nồng độ các ion lẫn tăng đáng kể bởi nồng độ lỗ trống cation. Khi áp suất clo giảm sẽ có hiệu ứng ngược, còn khi áp suất clo biến đổi chậm, độ linh động của đồng khi khuếch tán sẽ có cực đại.

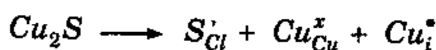
Ví dụ 10.10 Xét ảnh hưởng của tạp chất $AlCl_3$ tới tốc độ phản ứng ở ví dụ 10.7, ta thấy ảnh hưởng của tạp chất phụ thuộc loại tạp chất và áp suất riêng phần của clo. Giả sử dùng tạp chất $AlCl_3$, do:



$$\underset{(\to CuCl)}{AlCl_3} \longrightarrow 3Cl_{Cl}^x + 2V'_{Cu} + 2h^{\bullet}$$

Nên nồng độ lỗ trống sẽ phải tăng. Nhờ vậy, tốc độ phản ứng sẽ đơn điệu tăng khi tăng áp suất clo.

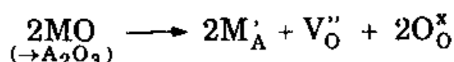
Phân tích tương tự, khi cho Cu_2S vào clorit đồng, do quá trình tạo sai sót:

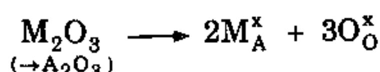


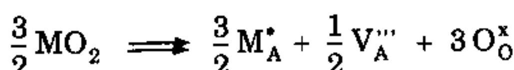
$$Cu_2S \longrightarrow S'_{Cl} + Cu_{Cu}^x + Cu_i^{\bullet}$$

Tốc độ phản ứng sẽ tăng nhanh hay chậm tùy thuộc vào áp suất riêng phần của clo trong pha khí.

Ví dụ 10.11 Vai trò của tạp chất trong quá trình kết khối rất khác nhau. Khi thêm vào oxit A_2O_3 một lượng nhỏ oxit khác, tùy thuộc vào dạng tỷ lượng của nó, có thể có những kiểu hình thành sai sót như sau:

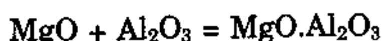






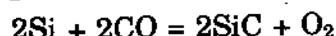
Tốc độ kết khối sẽ biến đổi tùy theo cơ chế tạo sai sót của tác nhân (nếu quá trình được điều khiển bởi khuếch tán thể tích của chỉ một loại ion): tăng, giảm hoặc coi như không biến đổi. Thực tế chỉ ra rằng, hiệu quả của các phụ gia vi lượng không liên quan gì tới hóa trị của nó. Các phụ gia vi lượng tan trong nền không phải luôn ở dạng sai sót điểm biệt lập. Sự tồn tại điện tích hiệu dụng làm các sai sót có xu hướng liên kết nhau rất mạnh, đây là kiểu sai sót ảnh hưởng tới nhiều tính chất của vật liệu rắn. Trật tự phân bố phụ gia vi lượng thường ảnh hưởng tới lệch mạng trong chất rắn.

Một cách giải thích khác về ảnh hưởng phụ gia MgO (0,2 - 0,5%) khi kết khối Al_2O_3 là do phản ứng tạo spinel giữa MgO và Al_2O_3:



Spinel tạo lớp rất mỏng trên bề mặt hạt Al_2O_3 cản trở quá trình tái kết tinh cho tới khi Al_2O_3 kết khối hoàn toàn.

Hoạt tính tác nhân pha rắn chịu ảnh hưởng của các phụ gia tạo hợp chất hóa học. Đây là cơ sở kỹ thuật kết khối trong phản ứng. Để kết khối SiC, người ta thêm Si vào hỗn hợp. Si sẽ phản ứng với CO trong môi trường khí theo phản ứng:



SiC mới tạo thành có hoạt tính rất cao tạo thuận lợi cho quá trình kết khối. Hiệu ứng nhiệt của phản ứng cũng là yếu tố tạo thuận lợi cho quá trình.

Phụ gia cho quá trình kết khối trong công nghệ gốm sứ cổ điển

Với các sản phẩm gốm sứ cổ điển, quá trình kết khối liên quan tới những biến đổi của các khoáng sét và tràng thạch khi nung. Đặc trưng hóa lý quan trọng nhất của những biến đổi này là sự tạo pha lỏng ở nhiệt độ cao, khi nguội tạo pha thủy tinh trong sản phẩm. Để cải thiện các tính chất công nghệ sản xuất các sản phẩm gốm sứ cổ điển, người ta thường dùng các phụ gia. Các phụ gia có thể chia thành hai nhóm chính:

- Nhóm phụ gia khoáng hóa (có tác dụng tạo khoáng mulit)
- Nhóm phụ gia tạo pha thủy tinh.

Nhờ pha lỏng, các quá trình hóa lý xảy ra nhanh hơn nhưng tính chất của vật liệu phụ thuộc rất nhiều vào pha thủy tinh trong vật liệu có hiệu quả rất trái ngược nhau. Hàm lượng pha thủy tinh tăng làm mức kết khối (xác định theo mật độ hoặc độ hút nước) tốt hơn nhưng các tính chất cơ học như bền uốn, ứng suất cơ học và sự ổn định kích thước lại kém đi rất nhiều. Chỉ những phụ gia tạo pha lỏng đồng thời đóng vai trò khoáng hóa cho quá trình tạo mulit làm tăng các tính chất cơ học tới mức nhất định.

10.3.6 Hoạt hóa bằng gia công cơ học: đập và nghiền

Quá trình đập, nghiền nhằm tăng cường khả năng phản ứng của các chất ở trạng thái rắn không chỉ đơn giản nhằm tăng diện tích bề mặt phản ứng. Ngoài năng lượng cơ học, còn có những dạng năng lượng khác như nhiệt, điện, sự nổ... tạo bề mặt mới, làm hoạt hóa tác nhân khi đập, nghiền cơ học. Quá trình ceramic với đặc trưng cơ bản về mặt hóa học là phản ứng pha rắn gắn liền với quá trình hoạt hóa bằng gia công cơ học: đập và nghiền. Khoa học nghiên cứu ảnh hưởng quá trình đập nghiền tới phản ứng hóa học còn được gọi là hóa nghiền hay hóa cơ.

Kỹ thuật hóa nghiền hoàn thiện quá trình gia công nguyên liệu khoáng, xúc tác hóa học và tạo nên những vật liệu mới. Tác dụng cơ học tới tác nhân rắn rất đa dạng: nghiền do tác dụng ma sát hoặc va đập, ép nén bột, tác dụng sóng khi vỡ hạt...

Dạng tác dụng phổ biến và dễ nhận thấy nhất là làm nhỏ kích thước hạt vật liệu. Năng lượng tác dụng của lực cơ học, ban

đầu làm biến dạng đàn hồi, sau đó biến dạng dẻo, khi lực tác dụng vượt quá giới hạn bền liên kết của vật liệu, hạt sẽ bị phá vỡ.

Theo Griffits, vết nứt tế vi phát triển theo điều kiện:

$$\frac{\partial G}{\partial l} \geq \frac{\partial S}{\partial l} + \frac{\partial W}{\partial l}$$

G - tất cả các dạng năng lượng tạo nên vết nứt

l - chiều dài vết nứt;

S - năng lượng bề mặt tạo vết nứt

W - năng lượng động học của mảnh vỡ.

Để tăng hiệu quả nghiền, người ta có thể dùng các chất hoạt hóa bề mặt. Phân tử chất hoạt hóa bề mặt hấp phụ vào các vết nứt tế vi, làm giảm năng lượng tạo vết nứt bề mặt $\partial S/\partial l$ và giảm năng lượng tạo vết nứt $\partial G/\partial l$ nói chung.

Nếu tác dụng cơ học chưa đủ lớn, các vết nứt tế vi có thể khép lại. Sự hấp phụ chất hoạt động bề mặt sẽ làm bão hòa một phần liên kết hóa học tự do trên bề mặt, ngăn cản vết nứt khép lại. Khi tiếp tục có tác dụng cơ học, vết nứt dễ phát triển hơn. Khi nghiền ướt, hiệu suất nghiền có thể tăng do nước đóng vai trò chất hoạt động bề mặt khi nghiền. Tác dụng này không chỉ ở vật liệu cần nghiền, mà cả với vật nghiền. Yếu điểm lớn của phương pháp nghiền cơ học là dễ nhiễm bẩn từ vật nghiền, ồn và hiệu quả năng lượng thấp.

1- Phản ứng hóa cơ

Sự giảm kích thước hạt không phải là kết quả duy nhất của quá trình nghiền. Trong quá trình nghiền, cấu trúc tinh thể cũng có thể biến đổi, trạng thái năng lượng lớp bề mặt hạt thay đổi, xảy ra hiện tượng phát xạ điện tử, xuất hiện thế tiếp xúc tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình phản ứng pha rắn. Đơn giản nhất, có thể hình dung tại vị trí bị phá vỡ, có sự tích tụ lệch mạng, tạo thuận lợi cho quá trình biến đổi cấu trúc, mức hoạt hóa lớn hơn bình thường. Khi nghiền, dễ xảy ra hiện tượng phát xạ điện tử (còn gọi là hiệu ứng Cramer), hiệu ứng thường liên quan tới tạo các sai sót điểm, tạo tâm màu.

Theo Tissen, khi nghiền xảy ra đồng thời các hiệu ứng lệch mạng, phá hủy mạng, biến đổi pha, phát xạ điện tử và phản ứng hóa học, đặc biệt với lớp bề mặt (hiệu ứng Tissen). Thực tế khi nghiền đá vôi $CaCO_3$ có sự chuyển hóa một phần canxit thành aragonhit. Khi nghiền cát (β-SiO_2), trên bề mặt hạt cát vỡ tạo lớp mỏng dạng vô định hình. Nhờ vậy, mức hoạt hóa lớp bề mặt hạt mới nghiền tăng lên rất nhiều.

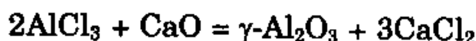
Quá trình nghiền có thể làm thay đổi khả năng phản ứng, nghĩa là thay đổi ΔG của quá trình phản ứng. Gọi giá trị năng lượng nghiền cơ học là $\Delta G^o_{cơ}$, nếu $\Delta G^o_{cơ} > \Delta G^o_{298}$, thì năng lượng quá trình sẽ là $\Delta G^o = \Delta G^o_{298} - \Delta G^o_{cơ} < 0$, nghĩa là phản ứng có thể xảy ra nhờ tác dụng nghiền cơ học.

Các phản ứng: $4Cu + CO_2 = 2Cu_2O + C$ và $SiC + 2H_2 = Si + CH_4$ ở điều kiện hạt rắn thô đều có giá trị $\Delta G^o_{298} > 0$. Nhưng phản ứng có thể xảy ra khi nghiền mịn các tác nhân pha rắn, nghĩa là $(\Delta G^o_{298} + \Delta G^o_{nghiền}) < 0$.

Các phản ứng: $Fe_3O_4 + 2C = 2CO_2 + 3Fe$ và $2MgO = CO_2 + 2Mg$

xảy ra ở nhiệt độ 940°C và 2550°C, nhưng khi nghiền các tác nhân thật mịn có thể xảy ra các phản ứng ở nhiệt độ thấp hơn, 650°C và 2100°C tương ứng.

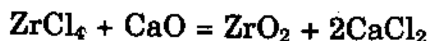
Các phản ứng hóa cơ còn được ứng dụng tạo các nano tinh thể. Để tạo bột nano Al_2O_3, người ta trộn $AlCl_3$ với bột CaO rồi đem nghiền. Ở nhiệt độ khoảng 300°C (năng lượng nghiền và năng lượng phản ứng hóa học) các hạt nano tinh thể γ-Al_2O_3 tạo thành trong nền $CaCl_2$ do phản ứng hóa cơ:



$$2AlCl_3 + CaO = \gamma\text{-}Al_2O_3 + 3CaCl_2$$

Làm sạch bột γ-Al_2O_3 khỏi $CaCl_2$ thu được γ-Al_2O_3 (10 - 20*nm*).

Tương tự như trên, nghiền $ZrCl_4$ với CaO, theo phản ứng:



$$ZrCl_4 + CaO = ZrO_2 + 2CaCl_2$$

Sau đó loại $CaCl_2$ để thu hồi bột ZrO_2 siêu mịn (khoảng 5*nm*).

2- Cơ chế chung của quá trình hóa cơ

Quá trình hóa cơ có thể theo một trong các cơ chế như sau:

a- Không có hoạt tính cơ học hoặc hoạt tính rất nhỏ

b- Hoạt tính tăng nhờ tác dụng cơ học

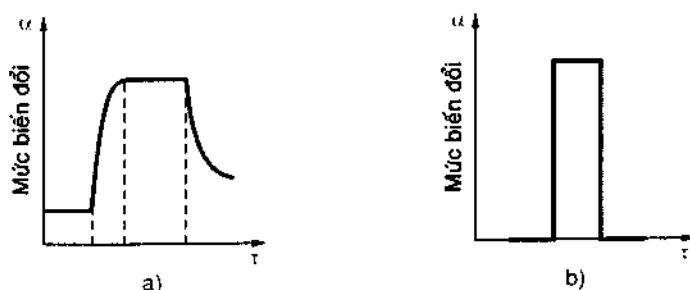
c- Chu kỳ tĩnh của phản ứng tùy thuộc điều kiện gia công ta lựa chọn

d- Ngừng tác dụng cơ học, hoạt tính cơ học và tốc độ phản ứng giảm.

Chu kỳ tác dụng có thể dài hoặc ngắn phụ thuộc vào dạng phản ứng và dạng lực tác dụng cơ học. Các phản ứng có các tác nhân ở trạng thái bị kích thích cao (quá trình plazma) đặc trưng bởi sự tăng và giảm tốc độ phản ứng đột ngột khi gia công cơ học. Đây là mô hình giải thích sự biến đổi liên kết hóa học do tác dụng cơ học.

Khi nghiền bột sắt, xảy ra phản ứng hóa cơ. Phụ thuộc vào điều kiện nghiền, sản phẩm có thể là: FeO (trong chân không), Fe_2O_3 (trong không khí), $Fe(OH)_3$ (trong hơi ẩm). Khi nghiền $La(NO_3)_3$ và $Sc(NO_3)_2$ có thể sản phẩm bị phân hủy thành các oxit kim loại (La_2O_3 hoặc ScO).

Theo Bowder F.P và Tabor D., khi ma sát, nhiệt độ và áp suất tại nơi tiếp xúc tăng đột ngột, có thể cao tới mức làm nóng chảy một phần các tác nhân. Đó là nguyên nhân làm hoạt tính các tác nhân tăng cao hơn mức bình thường. Sự phá vỡ hạt vật liệu khi nghiền mịn như một nguồn tạo lỗ trống, tạo thuận lợi cho quá trình kết khối.



***Hình 10.5** Sơ đồ phản ứng hóa cơ*

a) Có chu kỳ cảm ứng; b) Không chu kỳ cảm ứng

Nếu kích thước hạt là l, kích thước lỗ xốp a, khi $l << a$, động học quá trình kết khối có thể mô tả bởi phương trình:

$$\frac{\partial a}{\partial \tau} = -3\frac{D.\sigma.\delta^2}{l^2.k.T}$$

D - hệ số khuếch tán;

σ - sức căng bề mặt

k - hằng số Bozman;

T - nhiệt độ

δ - hằng số mạng;

τ - thời gian.

Khi $a << l$, giữa thể tích co ngót và thời gian kết khối có quan hệ: $a^3 \sim \tau$.

Ngoài tác dụng nghiền hoặc va đập, lực nén ép tác nhân dạng bột cũng có tác dụng làm biến dạng mạng tinh thể, gây lệch mạng và sai sót dạng lỗ trống mạnh hơn, nhờ đó quá trình kết khối thuận lợi hơn nhiều, đặc biệt ở giai đoạn đầu của kết khối. Ở áp suất cao, xảy ra quá trình tái kết tinh. Nếu áp suất nén ép thấp, tái kết tinh chỉ xảy ra ở nhiệt độ tương đối cao, hạt tinh thể có kích thước lớn.

Sự hoạt hóa quá trình hóa học với bột kim loại có thể xảy ra ở nhiệt độ tương đối thấp. Mật độ lệch mạng của kim loại có thể đạt tới $10^{12}/cm^2$. Ví dụ với bột đồng kim loại, người ta tính năng lượng biến dạng riêng là $5.10^{-11} J/cm$, thì năng lượng cần để nén nguội là $50 J/cm^3$.

Phương pháp tạo sóng xung kích cũng có thể dùng để hoạt hóa nhanh chóng các tác nhân rắn kim loại và phi kim loại. Năng lượng tác nhân có thể nhận khi kích thích sóng xung kích là:

$$E = E_a + E\tau + E_e$$

E_a - năng lượng nén mạng

$E\tau$ - năng lượng kích thích dao động nhiệt

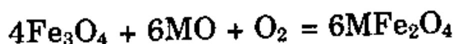
E_e - năng lượng kích thích electron.

10.3.7 Tăng nhiệt độ nung

Kỹ thuật thông dụng và đơn giản nhất làm hoạt hóa phản ứng pha rắn. Tăng nhiệt độ làm tăng cường độ chuyển chất và tăng quá trình có bản chất khuếch tán. Tuy nhiên ngoài khó khăn về kỹ thuật thực hiện, tăng nhiệt độ cũng làm tăng một số quá trình không mong muốn như:

- Làm tăng quá trình khuếch tán của mọi nguyên tử, chứ không phải chỉ một loại nguyên tử nào đó mà ta quan tâm.
- Tăng nhiệt độ nung có thể làm thay đổi hoàn toàn cơ chế phản ứng (từ cơ chế khuếch tán trong pha rắn thành cơ chế khuếch tán hoặc hòa tan trong pha lỏng); sự xuất hiện pha lỏng quá nhiều dễ làm biến dạng vật liệu cần nung.

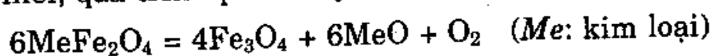
Xét phản ứng khi nung ferit dạng spinel:



$$4Fe_3O_4 + 6MO + O_2 = 6MFe_2O_4$$

Khi nhiệt độ tăng, quá trình kết khối tăng, còn có thể xảy ra những hiệu ứng phụ sau:

1- Phân hủy sản phẩm phản ứng: với phản ứng tạo ferit dạng spinel, quá trình phân hủy có thể mô tả bởi phương trình:



$$6MeFe_2O_4 = 4Fe_3O_4 + 6MeO + O_2 \quad (Me\text{: kim loại})$$

Sự phân hủy làm xấu đi tính chất điện và từ của vật liệu.

2- Biến đổi thành phần sản phẩm do các chất bay hơi vào môi trường khí. Biến đổi khi tổng hợp các điện cực rắn trên cơ sở polyaluminat các kim loại kiềm và khi tổng hợp các ferit có liti.

3- Tăng cường quá trình tái kết tinh có chọn lọc, dẫn tới sự phát triển không đồng nhất các tinh thể, tạo các lỗ xốp.

4- Hiệu ứng phân rã: khi nung nóng các khối đa tinh thể bị nén ép ở nhiệt độ cao và thời gian lưu đủ lớn, mật độ mẫu giảm. Hiệu ứng được gọi là hiệu ứng phân rã. Hiệu ứng xảy

ra do các khí thoát ra từ những lỗ xốp nhỏ, tạo thành những lỗ xốp lớn.

10.3.8 Tăng tốc độ nung

Tốc độ nung tăng không phải lúc nào cũng làm tăng tốc độ quá trình ta mong muốn. Đây là vấn đề đánh giá mục tiêu trong thực tế kỹ thuật. Chúng ta biết sự biến đổi đột ngột nhiệt độ (tăng hoặc giảm) ảnh hưởng tới sự tồn tại của những pha giả bền. Tuy nhiên, sự tăng tốc độ nung làm tăng tốc độ kết khối trong một số trường hợp là rất khó kiểm chứng thực nghiệm. Khi nung các mẫu bột nén Al_2O_3, NiO, Y_2O_3, và Fe_2O_3, tốc độ nung tăng cũng làm tăng tốc độ kết khối của những mẫu bột nén. Nếu dùng độ co ε đánh giá mức kết khối. Biến đổi độ co theo nhiệt độ $\dot{\varepsilon}$ có thể mô tả bởi phương trình:

$$\dot{\varepsilon} = \frac{\partial l}{l.\partial T} = BN\exp\frac{E_c}{RT}$$

ε - độ co (%);

l - kích thước dài (m)

B - hằng số đặc trưng cho bột vật liệu

N - mức không hoàn thiện, tương ứng với quá trình co ngót

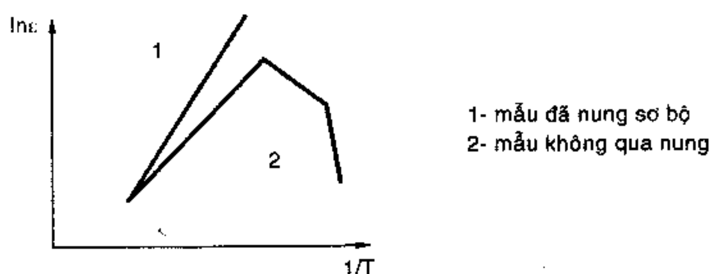
E_c - năng lượng hoạt hóa quá trình co ngót.

Lấy ln cả hai vế phương trình, ta có:

$$\ln\dot{\varepsilon} = \ln(BN) - \frac{E_c}{RT}$$

Nếu mức không hoàn thiện không đổi trong quá trình co ngót, thì biến đổi để quan hệ hàm $\ln\dot{\varepsilon} = f(1/T)$ là tuyến tính, ta có:

$$\frac{\partial \ln\dot{\varepsilon}}{\partial(1/T)} = \frac{E_c}{R}$$



***Hình 10.6** Hàm ln ε̇ - 1/T của hematit*

Với hematit (H.10.6), hàm tuyến tính chỉ thể hiện với những mẫu đã nung sơ bộ trong khoảng 800 - 1000°C và nung với tốc độ 100°*C/h*. Với các mẫu không nung, hàm lnε = $f(1/T)$ phức tạp hơn, do mức không hoàn thiện N biến đổi. Nếu coi mức không hoàn thiện biến đổi trong thời gian nung tương tự như mức biến đổi theo nhiệt độ, nghĩa là:

$$\frac{\partial N}{\partial \tau} \sim \frac{\partial N}{\partial \tau} = N.\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

trong đó E_a là năng lượng quá trình biến đổi mức không hoàn thiện, tương ứng với quá trình co khi nung).

$$E_a = -RT\frac{\partial (NT_i/NT_{max})}{\partial T}$$

Để tăng mức hoạt hóa các tác nhân phản ứng pha rắn, người ta có thể dùng kỹ thuật gia công nhiệt nhiều lần (theo chu kỳ). Kỹ thuật này hiệu quả nếu quá trình gia nhiệt xảy ra trong miền biến đổi pha hoặc biến đổi thù hình, tác nhân được hoạt hóa nhờ biến đổi cấu trúc tinh thể liên tục.

Với các vật liệu ceramic, tốc độ biến đổi nhiệt độ có giới hạn. Do sản phẩm ceramic dẫn nhiệt kém, tốc độ nâng nhiệt độ quá nhanh có thể dẫn tới tạo ứng suất nhiệt, gây nứt vỡ sản phẩm. Với sản phẩm tấm phẳng, diện tích bề mặt lớn, tốc độ đốt nóng v tính như sau (phương trình Holm):

$$v = \frac{2\Delta T.a}{l^2 - x^2}$$

a - hệ số dẫn nhiệt độ (m^2/h);

l - chiều dầy tấm phẳng (m)

x - khoảng cách từ điểm khảo sát so với bề mặt (m).

Với sản phẩm tiết diện tròn:

$$v = \frac{4\Delta T.a}{r^2 - x^2}$$

r - bán kính (m)

x - khoảng cách theo trục từ bề mặt tới điểm khảo sát (m)

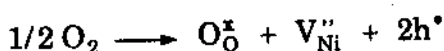
ΔT - chênh lệch nhiệt độ giữa bề mặt và điểm khảo sát (^oC).

10.3.9 Biến đổi thành phần môi trường khí

Với phản ứng phân hủy khí, hoặc trong hỗn hợp phản ứng có chứa những cation có hóa trị biến đổi hoặc những phản ứng theo cơ chế chuyển chất qua môi trường khí (chương 7), thì khi thế oxy hóa của môi trường khí biến đổi sẽ làm biến đổi thành phần của tác nhân pha rắn, nghĩa là ảnh hưởng tới phản ứng pha rắn. Ảnh hưởng của pha khí tới tiến trình phản ứng và tính chất vật liệu được biết tới rất nhiều: trong men gốm sứ Cu^{2+} cho men màu xanh, trong môi trường khử (khí CO, SO_2) thành Cu^+ hoặc Cu kim loại tạo màu đỏ cho men; môi trường oxy hóa ảnh hưởng tới tính chất vật liệu hệ manhetit $Fe_3O_{4+\gamma}$ và ferit với thành phần: $NiFe_2O_{4+\gamma}$ và $Ni_{0,8}Fe_{2,2}O_{4+}$. Trong kỹ thuật thấm khí, môi trường C hoặc N_2 tạo dung dịch rắn ảnh hưởng tính chất kim loại và hợp kim...

Xét sự kết khối $NiO_{1+\gamma}$ và $TiO_{2-\gamma}$ trong môi trường oxy hoặc argon, người ta thấy tốc độ kết khối và tái kết tinh tăng nhanh khi thay thế oxy bằng argon, mặc dù cơ chế là khác nhau.

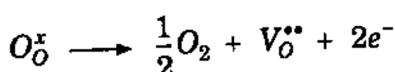
Với $NiO_{1+\gamma}$ trong môi trường argon: sự tạo sai sót ô mạng con cation và kết khối làm dịch chuyển cân bằng trong $NiO_{1+\gamma}$ theo phương trình phản ứng:



$$1/2\,O_2 \longrightarrow O_O^x + V_{Ni}'' + 2h^\bullet$$

Quá trình tách oxy khỏi bề mặt $NiO_{1+\gamma}$ khi có argon trong môi trường tạo gradient thế hóa trong thể tích khối bột ép và tăng quá trình truyền khối.

Trường hợp $TiO_{2-\gamma}$, do sai sót tích tụ, tương ứng với phương trình:



$$O_O^x \longrightarrow \frac{1}{2}O_2 + V_O^{\bullet\bullet} + 2e^-$$

Mạng oxy của $TiO_{2-\gamma}$ bị sai lệch và tăng mức hoạt hóa của trạng thái không tỷ lượng.

10.3.10 Ép nóng

Ép nóng là phương pháp tác dụng đồng thời nhiệt độ và áp suất (áp suất nén thường 20 - 40*MPa*, nhiệt độ tới 2000 - 2500°C. Hiện nay, kỹ thuật ép nóng thủy tĩnh (*izostatic*) có thể thực hiện ở áp suất ở 200*MPa*). Mẫu kết khối trong điều kiện tăng đồng thời nhiệt độ và áp suất.

Áp suất thường tạo bằng các máy ép thủy lực hoặc vít tải. Nhiệt độ có thể tạo thành bằng kỹ thuật cuốn dây điện trở quanh khuôn (chỉ dùng với khuôn kim loại) hoặc khuôn được đặt trong các lò nung với môi trường khí đặc biệt, đảm bảo khuôn bền ở nhiệt độ cao. Với phương pháp này, lực sức căng bề mặt được bổ sung bởi áp suất ngoài. Lượng sai sót tăng do phối liệu bị nén ép, biến dạng dẻo, tăng diện tích tiếp xúc giữa các hạt nguyên liệu, mật độ phối liệu tăng. Ảnh hưởng áp suất tới mức kết khối tính theo Kenvin:

$$\ln\frac{p}{p_o} = \frac{2\gamma V_m}{rRT}$$

p - áp suất hơi trên mặt cong bán kính r

γ - sức căng bề mặt;

V_m - thể tích mol của hạt chất rắn.

Ưu thế lớn nhất của phương pháp ép nóng là cho phép nhận được vật liệu với mật độ cao, cấu trúc hạt rất mịn và đồng nhất và có thể điều chỉnh kích thước hạt tinh thể.

Khó khăn lớn nhất của phương pháp là lựa chọn vật liệu thích hợp làm khuôn ép ở nhiệt độ cao (ở nhiệt độ 900 - 1000°C có thể dùng khuôn kim loại như W, Mo; nhiệt độ 1000 - 1200°C, khuôn thường dùng là grafit; nhiệt độ cao hơn khuôn bằng carbid tungsten). Vấn đề kỹ thuật phải quan tâm nữa là lớp chất trơ tránh phản ứng giữa khuôn và vật liệu ép nóng ở nhiệt độ cao.

Phương pháp có thể dùng khi sản xuất vật liệu ferit, kết khối bột ép kim loại, ceramic... với kích thước nhỏ, hình dạng đơn giản. Một số vật liệu carbid hoặc nitrid kim loại chỉ có thể tạo thành bằng phương pháp ép nóng.

10.3.11 Kỹ thuật siêu âm

Các dao động trong khoảng tần số 3.10^5 - 8.10^5 *chu kỳ/s*, thuộc về vùng tai người không thể nghe thấy, được gọi là siêu âm. Siêu âm có tác dụng tăng cường quá trình chuyển khối do làm xuất hiện cấu trúc vỏ mỏng và làm giảm khoảng cách giữa các nguồn và dòng lỗ trống.

Siêu âm có tác dụng tới các hạt hệ keo, đặc biệt cỡ một vài *µm* trở xuống. Người ta dùng siêu âm tạo dung dịch rắn hệ keo của các kim loại như Pb, Bi, Cu, Ag với cỡ hạt khoảng 10*nm*. Vòi phun đầu gắn bộ phận phát sóng siêu âm làm tăng mức hòa trộn của nhiên liệu than, tăng mức cháy hoàn toàn của nhiên liệu.

Khi kết khối bột *Fe*, siêu âm có tác dụng trong giai đoạn đầu kết khối. Với TiC, siêu âm không có ảnh hưởng tới quá trình kết khối ở khoảng nhiệt độ tới 1400°C, nhưng ở nhiệt độ cao hơn, siêu âm giúp tăng cường quá trình kết khối (độ co), nhờ làm tăng dịch chuyển kiểu lệch mạng ở giới hạn giữa các hạt.

10.3.12 Tác dụng của điện trường

Nhiều số liệu thực nghiệm chỉ ra ảnh hưởng của điện trường tới tốc độ kết khối. Theo phương trình Nersnt - Anhstanh, khi có tác dụng điện trường ngoài, động lực quá trình tăng. Nếu gọi động lực quá trình là h, thì động lực quá trình chuyển cấu tử i sẽ là $\eta_i = \mu_i + \varepsilon_i$, nghĩa là hiệu ứng tác dụng đồng thời thế hóa và điện trường ngoài. Dòng chuyển chất khi đó sẽ là:

$$J_i = c_i v_i = -c_i B_i \frac{\partial \eta_i}{\partial x}$$

$$= -c_i B_i \frac{\partial \eta_i}{\partial x} = -c_i B_i [\frac{\partial \mu_i}{\partial x} + zF \frac{\partial \varepsilon_i}{\partial x}]$$

trong đó: z - điện tích phần tử i;

F - số Faradây.

Theo Klerger, cần tính chuyển dịch cả cation và anion qua chiều dày lớp sản phẩm phản ứng. Dưới tác động của điện trường, dòng chuyển chất tạo hợp chất M_aX_b được tính theo công thức:

$$j = \frac{(\bar{t}_M + \bar{t}_X)\sigma}{r^2 b^2 q^2 l}(E_o - E)$$

$\bar{t}_M$, $\bar{t}_X$ - số chuyển anion và cation tương ứng, thường coi $\bar{t}_M >> \bar{t}_X$, tính toán sẽ đơn giản hơn;

σ - độ dẫn điện;

E_o - hóa thế, xác định bởi biến đổi năng lượng Gibss của phản ứng tạo hợp chất M_aX_b, ($\Delta G = b.r.E_o$);

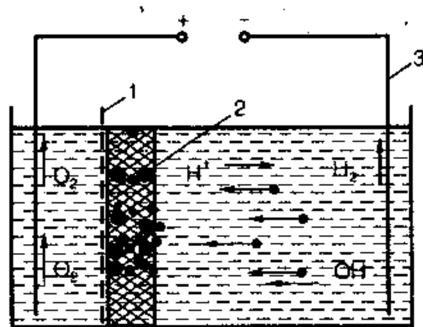
E - thế ở lớp sản phẩm phản ứng, đo trên lớp tiếp xúc kim loại;

r - hóa trị anion;

b - hệ số tỷ lượng;

q - điện tích electron;

l - chiều dày lớp sản phẩm.



1- màng ngăn; 2- lớp kết tụ; 3- điện cực

Hình 10.6 *Sơ đồ nguyên lý EPD*

Nếu $E = 0$ (lớp sản phẩm không tạo thế cản trở dòng chuyển chất) ta có:

$$j = j_o + \frac{(1 - t.e)^2 \sigma}{r^2 b^2 q^2 e} E_o$$

Ảnh hưởng của điện trường 3 - 4*V/cm* tăng cường quá trình phân hủy nhiệt của muối AgC_2O_4. Điện trường cũng làm biến đổi tính chất của V_2O_5, từ bán dẫn thành chất dẫn điện như kim loại do ảnh hưởng tới sự biến đổi pha. Trong kỹ thuật tạo bột nano-, sự tác dụng điện trường lên dòng chuyển chất gọi là hiện tượng ***kết tụ điện chuyển*** (EPD - *Electrophoretic Deposition Process*).

Thông thường các hạt tinh thể mới tạo dễ kết tụ thành tinh thể lớn do trọng lực. Khi kết tụ trong điện trường, dòng chuyển chất không theo phương trọng lực mà theo phương điện trường, tốc độ kết tụ không phụ thuộc vào kích thước hạt, thời gian và tính chất kết tụ dễ điều khiển hơn. Với kỹ thuật này, có thể tạo mẫu mộc (mẫu tạo hình chưa nung) với độ sít chặt cao do các hạt rất nhỏ (cỡ *nm*) xen vào giữa các khoảng trống hạt.

Kỹ thuật EPD cũng áp dụng tạo các compozit từ thủy tinh/ceramic - kim loại.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Akademia Nauk CCCP, *Asobenosti elektronnovo stroenia silikatov*, Nauka 1979. (Viện Hàn lâm Khoa học Liên-xô, *Đặc trưng cấu trúc electron của các silicat*, bản tiếng Nga).
2. C.N.Rao, B.Raveau, *Transition metal oxides* (*Structure, Properties and Synthesis of Ceramics Oxides*), Wiley - VCH - Newyork - Chichester. Weinheim - Brabane - Singapore - Tokio, 1995.
3. Charles Kittel, *Mở đầu vật lý chất rắn*, NXB Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội, 1984.
4. E.M.Passmore, R.M.Spriggs, T.Vasilos, *Strength - Grain Size - Porosity Relations in Alumina*, Journal of The American Ceramic Society - Vol.48 N⁰1, January 21 (1965) 1-7.
5. F.Bondiooli, A.M.Ferrari, C.Leonelli,T.Manfredini, *Syntheses of Fe_2O_3/ silica red inogranic inclusion pigments for ceramic applications*, Materials Research Bulletin, Vol. 33, Nº 5 (1998) 723-729.
6. F.W. Dynys, J.W. Hallorant, *Influence of Aggregates on Sintering*, Journal of The American Ceramic Society - Vol. 67 Nº 9, September (1984) 596-601.
7. H.Khennei, *Khimia tviôrđovo tela*, Maxcơva, "Mir" 1981. (*Hóa học chất rắn*, bản tiếng Nga dịch từ tiếng Anh).
8. I.UD.Tretiakov, *Tviôrđophaznưie Reaksia*, Matxcơva, 1978. (*Phản ứng pha rắn*, bản tiếng Nga).
9. I.V.Calli, *Kristalizasia Spravov*, Kiev, 1974. (*Sự kết tinh từ hỗn hợp nóng chảy*, bản tiếng Nga).

10. J.A.Coppola, R.C.Bradit, *Effects of Porosity on Fracture of Al_2O_3*, Journal of The American Ceramic Society - Vol.56, $N^0$7, July 1973 (392 - 393).

11. K.Bohumil, *Chemia & Fyzika pevných látek, ĆVUT*, Praha 1994. (*Hóa học và vật lý chất rắn*, bản tiếng Tréc).

12. Kenneth J.Klabunde, *Nanoscale materials in chemistry, Wiley-interscience,. A.John Wiley & Sons*, Inc., Publication 2001.

13. Kraus, *Struktura pevných látech I & II - cvut*, Praha 1992. (*Cấu trúc chất rắn* I & II, bản tiếng Tréc).

14. L.Sokol, H.Landsperský, V.Balék, *Studium kalcinace gama modifikace oxidu hlinitého*, Sklár a keramik 34 (1984) 64-67. *(Nghiên cứu sự kết khối của g-Al_2O_3, tiếng Tréc).*

15. Ma Jan, He Zeming, *Constitutive modeling of sintering of alumina ceramics*, Advanced materials research centre NTU, Singapore (1998) 17.

16. Ma Jan, Qui Jian Hai, Peter Hing, Limleong Chew, *Electrophoretic Deposition of Advanced Ceramics*, School of Materials Engineering, NTU Singapore (2001/2002) 47.

17. Merkel, Thomas, *Vật liệu kỹ thuật*, NXB Giao thông Vận tải, Hà Nội 1986.

18. Nguyễn Minh Tuyển, Lê Sĩ Phóng, Trương Văn Ngà, Nguyễn Thị Lan, *Giáo trình Hóa học đại cương*, NXB Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội 2003.

19. Nguyễn Đình Soa, *Hóa đại cương*, ĐHBK TP Hồ Chí Minh 1989.

20. Nguyễn Văn Sắt, *Vật liệu cơ khí và công nghệ kim loại*, NXB Công nhân kỹ thuật, Hà nội, 1978.

21. Riccardo Ricceri, Silvia Ardizzone, Giovanni Baldi, Paolo Matteazzi, *Ceramic pigment obtained by sol, gel techniques and by mechanochemical insertion of color center in Al_2O_3 host matrix*, Journal of the European Ceramic Society 22 (2002) 629-637.

22. S.Chýlek, I.Vrbacký, *Korundové materiály s rízenou mikrostrukturou*.

23. S.Chýlek, I.Vrbacký, *Rízení mikrostruktury a vlastností korundových materíalu*, Sklár a keramik, 24 (1974) 79-81.

24. S.Djambazov, Y.Ivanova & A.Yoleva, N.Nedelchev, *Ceramic Pigments on the base of the CoO - ZnO - SiO_2 System Obtained by a Sol - Gel Method - Ceramics*, International 24 (1998), 281-284.

25. S.T.Aruna, S.Ghosh, K.C.Patil, *Combustion synthesis and properties of $Ce_{1-x}Pr_xO_{2-\delta}$ red ceramic pigments*, International Journal of Inogranic Materials 3 (2001),387-392.

26. Sklár a keramik, 25 (1978) 369-372.

27. Sritharan Thirumany, *Improvement to α' (Al,Fe,Si) by hot press*, School of Materials Engineering, NTU Singapore (2001/2002) 62.

28. T.Moritz, R.Lenk, J.Adler, *Ceramic Component in a Modular Microreaction System*, CERAMIC forum international, September 2003 47-48.

29. Trịnh Hân, Quan Hán Khang, Lê Nguyên Sóc, Nguyễn Tất Trân, *Tinh thể học đại cương*, NXB Đại học và Trung học chuyên nghiệp, Hà Nội 1979.

30. V.B. Alekskovskii, V.G.Korsakov, *Khimitreskie asnovui nasionalnovo vubora aktivniikh materialov*, Leningrad, 1980. (*Cơ sở hóa học của sự lựa chọn vật liệu hoạt tính một cách hợp lý*, bản tiếng Nga).

31. V.Kotek, *Aplikace suchého mletí v technologii výroby trubic z prusvitného korundu*, Sklár a keramik, 34 (1984) 69-72.

32. V.Stava, *Fyzikální chemie silikátu I*, VSCHT, Praha, 1991 (*Hóa lý silicat*, bản tiếng Tréc).

33. W.D.Kingery, H.K.Bowen, D.R. Uhimaun, *Introduction to ceramics*, John Wiley & Sons, Singapore, 1991.

34. Woo-Seok Cho, Masto Kakihana, *Crystalization of ceramic pigment $CoAl_2O_4$ nanocrystals from Co-Al metal organic precursor*, Journal of Alloys and Compounds 287 (1999) 87-90.

35. Zhong Lin Wang, *Characterization of nanophase materials*, Wiley-VCH - 2000.

HÓA HỌC CHẤT RẮN

Đỗ Quang Minh

NHÀ XUẤT BẢN
ĐẠI HỌC QUỐC GIA TP HỒ CHÍ MINH
KP 6, P. Linh Trung, Q. Thủ Đức, TPHCM
Số 3 Công trường Quốc tế, Q.3, TPHCM
ĐT: 38239172, 38239170
Fax: 38239172; Email: vnuhp@vnuhcm.edu.vn



Chịu trách nhiệm xuất bản
TS HUỲNH BÁ LÂN

Tổ chức bản thảo và chịu trách nhiệm về tác quyền
TRƯỜNG ĐẠI HỌC BÁCH KHOA – ĐHQG TPHCM

Biên tập
PHẠM ANH TÚ

Sửa bản in
TRẦN VĂN THẮNG

Trình bày bìa
TRƯƠNG NGỌC TUẤN

In tái bản 500 cuốn, khổ 16 x 24cm
Số đăng ký KHXB: 211-2009/CXB/155-12/ĐHQG-TPHCM
Quyết định xuất bản số: 162/QĐ-ĐHQG-TPHCM/TB
ngày 29/4/2009 của Nhà Xuất bản ĐHQG TPHCM
In tại Xưởng in Đại học Bách khoa - ĐHQG TP.HCM
Nộp lưu chiểu tháng 5 năm 2009.